

NEUE WEGE ZU CYCLOBUTENONEN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von

ADRIAN A. AMMANN
von Männedorf ZH

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. A.S. Dreiding

Zürich 1986

Zentralstelle der Studentenschaft

NEUE WEGE ZU CYCLOBUTENONEN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II

der Universität Zürich

von

ADRIAN A. AMMANN

von Männedorf ZH

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. A.S. Dreiding

Zürich 1986

Zentralstelle der Studentenschaft



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Annemarie

Dank

Hr. Prof. A. S. Dreiding danke ich für seine engagierte Förderung meiner Interessen an chemischen Problemstellungen und für die gewährte Freiheit in der ich diese Arbeit ausführen durfte.

Dr. Max Rey für hilfreiche Diskussionen und die FT-IR-Messungen. Allen Kollegen im Labor für das gute Arbeitsklima.

M. Hofer, Dr. R. Kunz, C. Täschler und A. Hafner von der NMR-Abteilung (Leitung Prof. W. von Philipsborn) für die prompte Ausführung meiner Spezialwünsche.

Dr. M. Karpf, Dr. R. Custer und B. Rohde für die notwendigen Anpassungen der Textverarbeitung mit dem SCRIPT-Programm am Rechenzentrum der Universität Zürich.

INHALTSVERZEICHNIS

A. EINLEITUNG	3
B. BISHERIGE KENNTNISSE	5
1. Chemie der Cyclobutenone	6
1.1. Allgemeines	6
1.2. Elektrocyclische Ringöffnungen	8
1.2.1. Historisches	8
1.2.2. Synthetische Anwendungen	9
1.2.3. Theoretische Behandlung	9
1.3. Cyclobutenone als Dienophile	11
1.4. Ringerweiterungsreaktionen	12
2. Synthesen von Cyclobutenonen	13
2.1. [2+2] Additionen an ungesättigte Verbindungen	13
2.1.1. Cyclobutenone durch Addition an Dreifachbindungen	13
2.1.1.1. Additionen an elektronenreiche Dreifachbin-	
dungen	13
2.1.1.2. Additionen an elektronenarme Dreifachbin-	
dungen	14
2.1.2. Additionen an Doppelbindungen mit anschliessender	
Elimination	16
2.1.2.1. Addition an Ethylvinylether und Elimination	
von Alkohol	17
2.1.2.2. Addition an Silylenolether und Elimination	
von H ₂ O	17
2.1.3. Elimination von HX aus [2+2]-Addukten	18
2.1.3.1. Additionen an Vinylsulfide und Elimination	
des S-Substituenten	19

2.1.3.2. Additionen an Enamine und Elimination der N-Oxide	22
2.2. Weitere Synthesen von Cyclobutenonen	22
2.3. Oxidative Eliminationen	25
2.3.1. Eliminationen von Sulfoxiden	25
2.3.2. Eliminationen von Selenoxiden	27
C. PROBLEMSTELLUNG	29
D. EIGENE ARBEITEN	31
1. Cyclobutenone via Addition von Dichlorketen an Acetylene	32
1.1. Dichlorketenaddition an nicht aktivierte Acetylene	32
1.2. Cyclobutenone durch Reduktion von Dichlorcyclobutenonen	38
2. Cyclobutenone via Ketenadditionen an Vinylsulfide	42
2.1. Ketenadditionen an Vinylsulfide	43
2.1.1. Dichlorketenadditionen	44
2.1.1.1. Addition von mit NEt_3 in situ erzeugtem Dichlorketen	44
2.1.1.2. Addition von mit Zn in situ erzeugtem Dichlorketen	46
2.1.2. Reduktion der Dichlorcyclobutanone	47
2.2. Methylvinylketenadditionen	48
2.3. Oxidation der Sulfide	50
2.3.1. Oxidation der 3-Thiocyclobutanone <u>25</u> und <u>27</u>	51
2.3.2. Oxidation der 2-Methyl-3-thio-2-vinylcyclobutanone <u>29</u> - <u>32</u>	52
2.3.3. Die relativen Konfigurationen der 2-Methyl-3-sulfinyl-2-vinylcyclobutanone <u>40</u> - <u>47</u>	54
2.3.4. Oxidation der 2,2-Dichlor-3-thiocyclobutanone <u>12</u> , <u>15</u> und <u>18</u>	62

2.3.5. Diastereoselektivität der Oxidation der	
2,2-Dichlor-3-thiocyclobutanone <u>12</u> und <u>15</u>	63
2.4. Herstellung von Cyclobutenonen durch Eliminationen von Sulf-	
oxiden	64
2.4.1. Elimination von 3-Sulfinylcyclobutanonen zu Cyclobu-	
tenon	64
2.4.1.1. Thermische Eliminationen	65
2.4.1.2. Eliminationen in Gegenwart von Sulfensäure-	
fängern	67
2.4.2. Herstellung von 4,4-Dichlorcyclobutenon (<u>52</u>)	68
2.4.3. Herstellung des anellierten Dichlorcyclobutenons <u>53</u>	71
2.4.4. Eliminationen von 3-Sulfinyl- und	
3-Sulfonyl-2-methyl-2-vinylcyclobutanonen	73
3. Cyclobutenone via Ketenadditionen an Phenylvinylselenid	75
3.1. Ketenadditionen an Phenylvinylselenid (<u>56</u>)	75
3.1.1. Dichlorketenaddition und Reduktion des Adduktes	76
3.1.2. Methylvinylketenaddition an Phenylvinylselenid (<u>56</u>)	77
3.2. Herstellung von Cyclobutenon (<u>51</u>) und	
4-Methyl-4-vinylcyclobutenon (<u>54</u>)	78
4. Cyclobutenone via Addition von Chlor-(phenylselenyl)-keten an	
Olefine	80
4.1. Synthese des Chlor-(phenylselenyl)-keten-Vorläufers	80
4.2. Additionen des Chlor-(phenylselenyl)-ketens an Olefine	81
4.2.1. Die relativen Konfigurationen der	
Chlor-(phenylselenyl)-ketenaddukte	83
4.3. Oxidative Eliminationen der	
Chlor-(phenylselenyl)-ketenaddukte	84
5. Diels-Alder Additionen von Cyclobutenonen	88
E. EXPERIMENTELLER TEIL	91

1. Allgemeine Bemerkungen	92
1.1. Chromatographische Methoden	92
1.1.1. Dünnschichtchromatographie (DC)	92
1.1.2. Präparative Niederdruck-Flüssigchromatographie (LOBAR-Chrom.)	92
1.1.3. Analytische Gaschromatographie	92
1.2. Spektroskopische Daten	93
1.2.1. Ultraviolettpektren (UV)	93
1.2.2. Infrarotspektren (IR), (FT-IR)	93
1.2.3. ^1H -Kernresonanzspektren (^1H -NMR)	93
1.2.4. ^{13}C -Kernresonanzspektren (^{13}C -NMR)	93
1.2.5. ^{77}Se -Kernresonanzspektren (^{77}Se -NMR)	94
1.3. Sonstige Angaben	94
1.4. Serviceleistungen	94
2. Addition von Dichlorketen an Acetylene.	95
2.1. 4,4-Dichlor-2,3-dimethyl- (<u>1</u>) und 2,4-Dichlor-3,4-dimethylcyclobutenon (<u>2</u>)	95
2.1.1. Addition an 2-Butin nach Hassner [27] in Gegenwart von POCl_3	95
2.1.2. Addition an 2-Butin ohne POCl_3	96
2.2. 4,4-Dichlor-2,3-diethyl- (<u>3</u>) und 2,4-Dichlor-3,4-diethylcyclobutenon (<u>4</u>)	96
2.2.1. Addition an 3-Hexin ohne POCl_3	96
2.3. 3-n-Butyl-4,4-dichlor- (<u>5</u>) und 3-n-Butyl-2,4-dichlorcyclobutenon (<u>6</u>)	98
2.3.1. Addition an 1-Hexin nach Hassner [27] in Gegenwart von POCl_3	98
2.3.2. Addition an 1-Hexin ohne POCl_3	98
2.4. Isomerisierung der Dichlorcyclobutenone <u>1</u> und <u>2</u>	99
2.4.1. Isomerisierung von <u>1</u>	99
2.4.2. Isomerisierung von <u>2</u>	99

3. Herstellung der Cyclobutenone <u>7</u> und <u>8</u> durch Reduktion von Dichlorcyclobutenonen	100
3.1. Allgemeines Verfahren	100
3.2. 2,3-Dimethylcyclobutenon (<u>7</u>)	100
3.3. 3-n-Butylcyclobutenon (<u>8</u>)	100
4. Ketenadditionen an Vinylsulfide	102
4.1. Herstellung der Vinylsulfide	102
4.1.1. t-Butylvinylsulfid (<u>16</u>)	102
4.1.2. 1-Cyclohexenyl-t-butylsulfid (<u>21</u>)	102
4.1.3. 1-Cyclohexenylphenylsulfid (<u>23</u>)	103
4.2. Herstellung der Dichlor-3-thiocyclobutanone	103
4.2.1. Allgemeine Verfahren.	103
4.2.2. 2,2-Dichlor-3-phenylthiocyclobutanon (<u>12</u>)	104
4.2.3. 2,2-Dichlor-3-methylthiocyclobutanon (<u>15</u>)	105
4.2.4. 3-t-Butylthio-2,2-dichlorcyclobutanon (<u>18</u>)	106
4.2.5. 1-t-Butylthio-7,7-dichlorbicyclo[3.2.0]heptan-6-on (<u>20</u>)	106
4.2.6. 1-t-Butylthio-8,8-dichlorbicyclo[4.2.0]octan-7-on (<u>22</u>)	107
4.2.7. 8,8-Dichlor-1-phenylthiobicyclo[4.2.0]octan-7-on (<u>24</u>)	107
4.3. Herstellung der 3-Thiocyclobutanone	109
4.3.1. Allgemeines Verfahren.	109
4.3.2. 3-Phenylthiocyclobutanon (<u>25</u>)	109
4.3.3. 3-Methylthiocyclobutanon (<u>26</u>)	110
4.3.4. 3-t-Butylthiocyclobutanon (<u>27</u>)	110
4.3.5. d ₅ -3-t-Butylthiocyclobutanon (d ₅ - <u>27</u>)	110
4.3.6. 1-t-Butylthiobicyclo[3.2.0]heptan-6-on (<u>28</u>)	111
4.4. Herstellung der Methylvinylcyclobutanone	112
4.4.1. Allgemeines Verfahren	112
4.4.2. (l)- <u>29</u> und (u)-2-Methyl-3-phenylthio-2-vinylcyclobutanon (<u>30</u>)	112

4.4.3. (l)- <u>31</u> und (u)-3-t-Butylthio-2-methyl-2-vinylcyclobutanon (<u>32</u>) . . .	113
5. Oxidation der Sulfide	114
5.1. Allgemeines Verfahren	114
5.2. 3-Phenylsulfinylcyclobutanon (<u>33</u>)	114
5.3. 3-Phenylsulfonylcyclobutanon (<u>34</u>)	114
5.4. 3-Phenylsulfonylbutanolid (<u>35</u>)	115
5.5. 3-t-Butylsulfinylcyclobutanon (<u>36</u>)	115
5.6. 3-Methylsulfinylcyclobutanon (<u>37</u>)	116
5.7. 2-Methyl-3-phenylsulfonyl-2-vinylbutanolid (<u>38</u>)	116
5.8. 2-Methyl-3-phenylsulfonyl-2-vinylcyclobutanon (<u>39</u>)	116
5.9. (l,u)- <u>40</u> und (l,l)-3-Phenylsulfinyl-2-methyl-2-vinylcyclobutanon (<u>41</u>)	117
5.10. (u,u)- <u>42</u> und (u,l)-2-Methyl-3-phenylsulfinyl-2-vinylcyclobutanon (<u>43</u>)	118
5.11. (l,u)- <u>44</u> und (l,l)-3-t-Butylsulfinyl-2-methyl-2-vinylcyclobutanon (<u>45</u>)	119
5.12. (u,u)- <u>46</u> , und (u,l)-3-t-Butylsulfinyl-2-methyl-2-vinylcyclobutanon (<u>47</u>)	120
5.13. 1-t-Butylsulfinyl-7,7-dichlorbicyclo[3.2.0]heptan-6-on (<u>48</u>) . .	121
5.14. 1-t-Butylsulfinylbicyclo[3.2.0]heptan-6-on (<u>49</u>)	121
5.15. 3-t-Butylsulfinyl-2,2-dichlorcyclobutanon (<u>50</u>)	122
6. Herstellung der Cyclobutenone <u>51</u> , <u>52</u> , <u>53</u> und <u>54</u>	123
6.1. Cyclobutenon (<u>51</u>)	123
6.1.1. Aus 3-Phenylselenenylcyclobutanon (<u>59</u>)	123
6.1.2. Aus 3-Phenylsulfinylcyclobutanon (<u>33</u>)	123
6.1.3. Aus 3-Methylsulfinylcyclobutanon (<u>37</u>)	124
6.2. 4,4-Dichlorcyclobutenon (<u>52</u>)	124
6.2.1. Oxidative Elimination der Dichlor-3-thiocyclobutanone <u>12</u> und <u>15</u>	124
6.2.1.1. Allgemeines Verfahren	124

6.2.1.2. Aus 2,2-Dichlor-3-phenylthiocyclobutanon (12)	124
6.2.1.3. Aus 2,2-Dichlor-3-methylthiocyclobutanon (15)	125
6.2.2. Aus 3-t-Butylthio-2,2-dichlorcyclobutanon (18)	125
6.2.3. Aus dem 3-t-Butylthiocyclobutenylester 17	125
6.3. 8,8-Dichlorbicyclo[4.2.0]oct-1, Δ^6 -en-7-on (53)	126
6.3.1. Aus 8,8-Dichlor-1-phenylthiobicyclo[4.2.0]octan-7-on (24)	126
6.3.2. Aus 8,8-Dichlor-1-t-butylthiobicyclo[4.2.0]octan-7-on (22)	126
6.4. 4-Methyl-4-vinylcyclobutenon (54)	127
6.4.1. Aus 4-Methyl-3-phenylselenyl-4-vinylcyclobutanon (60)	127
7. Ketenadditionen an Phenylvinylselenid (56)	128
7.1. Herstellung von 56	128
7.2. Herstellung von 3-Phenylselenylcyclobutanon (59)	128
7.3. (l)- 60 und (u)-2-Methyl-3-phenylselenyl-2-vinylcyclobutanon (61)	129
8. Cyclobutenone via Chlor-(phenylselenyl)-keten Additionen	131
8.1. Herstellung von 2-Chlor-2-phenylselenylacetylchlorid (64)	131
8.2. Chlor-(phenylselenyl)-keten Additionen	132
8.2.1. Allgemeines Verfahren	132
8.2.2. (u,l)- (66) und (u,u)-10-Chlor-10-phenylselenylbicyclo[6.2.0]de- can-9-on (67)	132
8.2.3. (u,l)- (68) und (u,u)-7-Chlor-7-phenylselenylbicyclo[3.2.0]hept- -2-en-6-on (69)	133
8.2.4. (u,l)- 70 und (u,u)-7-Chlor-7-phenylselenyl-2-oxabicyclo[3.2.0]hep- tan-6-on (71)	134

8.3. 10-Chlorbicyclo[6.2.0]dec-1, Δ^{10} -en-9-on (<u>72</u>)	136
9. Diels-Alder Additionen	137
9.1. 4,4-Dichlorcyclobutenon (<u>52</u>) mit Cyclopentadien	137
9.1.1. (l,u,l,)- <u>75</u> und (u,u,u)-4,4-Dichlortricyclo[4.2.1.0 ^{2,5}]nona-7-en-3-on (<u>76</u>)	137
9.2. 4,4-Dichlorcyclobutenon (<u>52</u>) mit Furan	137
9.2.1. (u,u,u)-4,4-Dichlor-9-oxatricyclo[4.2.1.0 ^{2,5}]nona-7-en-3-on (<u>77</u>)	137
F. ZUSAMMENFASSUNG DER WICHTIGSTEN RESULTATE	139
G. L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S	145

A. EINLEITUNG

Cyclobutenone sind z. T. reaktive Verbindungen: Sie können interessante Synthone darstellen, z.B. als Dienophile in Diels-Alder-Reaktionen, in Oxidationen zu Butenoliden, in Ringerweiterungen zu Cyclopentenonen und in electrocyclicischen Ringöffnungen zu in situ gebildeten Vinylketenen. Gerade ihre Reaktivität erschwert aber oft ihre Zugänglichkeit. In der vorliegenden Arbeit werden neue Zugänge zu Cyclobutenonen eröffnet.

In Teil B werden bisherige Kenntnisse auf diesem Gebiet zusammengefasst. Dort sind Formeln mit Kleinbuchstaben gekennzeichnet, wobei in jedem Abschnitt die Bezeichnung mit a neu anfängt.

Die Problemstellung dieser Arbeit ist in Teil C aufgeführt. In Teil D werden die eigenen Arbeiten beschrieben und diskutiert. Sie sind nach den verwendeten Methoden unterteilt. In Teil D sind die Formeln mit Zahlen durchgehend gekennzeichnet und in nummerierten Schemata zusammengefasst. Die experimentellen Details sind in Teil E enthalten. Teil F enthält eine unabhängig lesbare Zusammenfassung der wichtigsten Resultate. Die Literaturangaben findet man in Teil G.

B. B I S H E R I G E K E N N T N I S S E

1. Chemie der Cyclobutenone

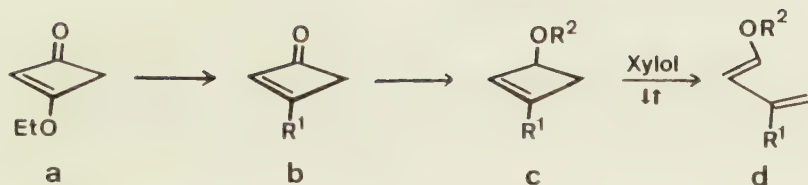
In der Literatur ist bis heute keine systematische Untersuchung der Cyclobutenone bekannt, weder was ihre allgemeinen Eigenschaften, noch was ihre generelle Verwendbarkeit in der organischen Synthese anbetrifft. Einzelnen Arbeiten gelingt es, durch die Nutzbarmachung einer bekannten oder vermuteten Eigenschaft einiger Cyclobutenone, das Interesse an der gesamten Verbindungsklasse zu wecken. In den folgenden Abschnitten soll unter dem Titel "Chemie der Cyclobutenone" eine Zusammenfassung des bisher Bekannten gegeben werden. Die Eigenschaften von Cyclobutenonen hängen stark vom Substitutionsmuster ab, ohne dass diese Abhängigkeit in jedem Fall untersucht worden wäre. Eigenschaften einzelner Cyclobutenone sind somit nicht unbedingt für die gesamte Verbindungsklasse charakteristisch.

Viele in diesem Teil erwähnten Publikationen erschienen im Verlauf der vorliegenden Arbeit, was auf ein wachsendes Interesse an Cyclobutenonen hindeutet.

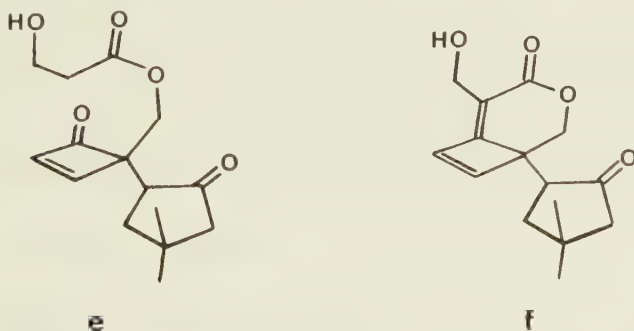
1.1. Allgemeines

Beispiele, die das Interesse an Cyclobutenonen demonstrieren sind die Verbindungen d, e, und g. Die Synthesen von d und e eröffnen synthetische Einsatzmöglichkeiten.

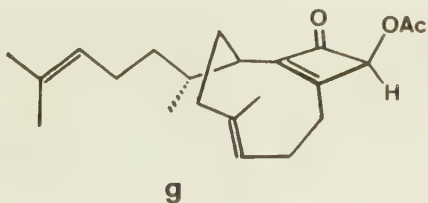
So wurde Cyclobutenon a als Vorläufer in einer Synthese gewählt, die über die Stufen b und c eine Variation der Reste R^1 und R^2 in den Diels-Alder Reagenzien b erlaubt. Diese sollen weiter zur Synthese von makrocyclischen Ringen verwendet werden [1].



e wurde als Vorläufer zur Synthese von Fomannosin f hergestellt, liess sich aber nicht zu f cyclisieren [2].



Die Isolierung von Acetylcoriacenon g, ein Beispiel einer neu entdeckten Klasse von Diterpenen mit einem Cyclobutenonring [3], wird vermutlich das Interesse an Cyclobutenonsynthesen noch weiter stimulieren.



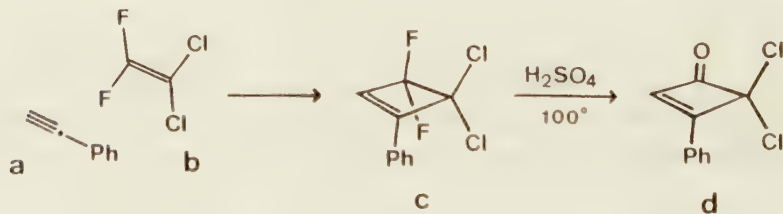
1.2. Elektrocyclische Ringöffnungen

Die elektrocyclische Ringöffnung ist die wohl am besten bekannte Eigenschaft von Cyclobutenonen [4]; sie wird vor allem in neueren Arbeiten für synthetische Zwecke genutzt.

1.2.1. Historisches

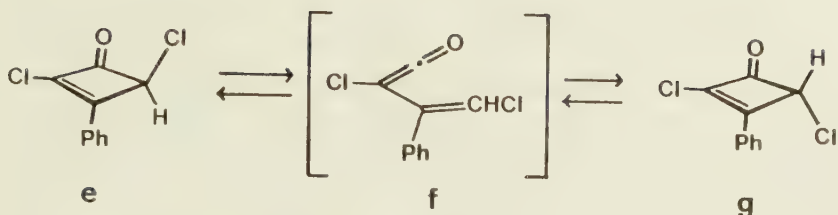
Um die Bildung von α -Naphthol aus Diphenylketen und Phenylacetylen zu erklären, postulierten Smith und Hoehn [5] 1941 ein Cyclobutenon, ohne dieses aber nachweisen zu können.

Roberts und Mitarbeitern [6] gelang die Herstellung der ersten Cyclobutenone durch Addition von Phenylacetylen a an 1,1-Dichlor-2,2-difluorethylen b zum Cyclobuten c, das zum 2,2-Dichlor-3-phenylcyclobutenon d hydrolysiert werden konnte.



Die gleichen Autoren haben 1956 mit einer umfangreichen Beweisführung nachgewiesen, dass optisch aktives Cyclobutenon e¹⁾ durch eine elektrocyclische Ringöffnung über das Vinylketen f racemisiert [7].

¹⁾ Hergestellt durch partielle Zerstörung des einen Enantiomeren mit Brucin.



Woodward und Mitarbeiter [8] bestätigten 1962, dass ein 4,4-Diphenylcyclobutenon beim Erhitzen, vermutlich via ein Vinylketen, in α -Naphthol übergeht.

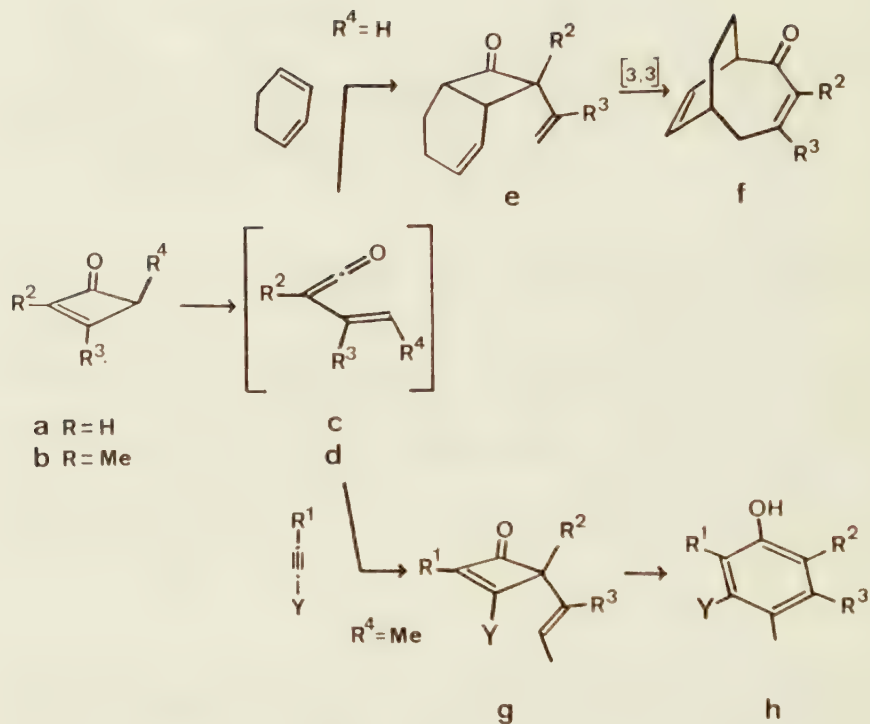
Mayr und Huisgen [9] untersuchten den Mechanismus der electrocyclischen Ringöffnung von tri- und tetrasubstituierten Cyclobutenonen. Sie fanden, dass 4,4-Diphenylcyclobutenone schon bei Raumtemperatur eine Ringöffnung eingehen.

1.2.2. Synthetische Anwendungen

Durch thermische Ringöffnung der Cyclobutenone a und b wurden die Vinylketene c und d in situ erzeugt. c wurde mit Cyclohexadien zum Vinylcyclobutanon e abgefangen [10], das seinerseits in einer Cope-Umlagerung bicyclische Systeme vom Typ f ergab [11]. Vinylketen d wurde mit einem Alkin zum 4-Vinylcyclobutenon g abgefangen [12] [13], das in einer nochmaligen electrocyclischen Ringöffnung gefolgt, von einem Ringschluss, zu sonst schwer zugänglichen, hochsubstituierten Aromaten h führte. In analoger Weise reagierten auch 4-Ethinylcyclobutenone [14].

1.2.3. Theoretische Behandlung

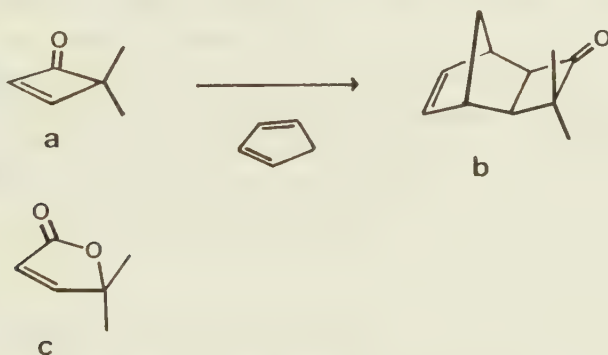
Es wurde auch eine MO-theoretische Berechnung der electrocyclischen Ringöffnung publiziert [15], worin die photochemische electrocyclische Isomerisierung von Vinylketen und Cyclobutenon behandelt wird.



Neuste theoretische Erkenntnisse über die stereoselektive Ringöffnung der Cyclobutene [16] könnten auch für Cyclobutenone von Bedeutung sein, da der Einfluss der Substituenten am Ring auf die Ringöffnungskonstante offenbar viel grösser ist als der der Carbonylfunktion [9].

1.3. Cyclobutenone als Dienophile

Kelly und McNutt [17] fanden, dass 4,4-Dimethylcyclobutenon a mit Cyclopentadien bei RT nur das exo-Addukt b ergab, während c zu keinem Addukt führte. Diese unterschiedliche Reaktivität von a und b begründeten diese Autoren mit dem grösseren Energiegewinn aus der sterischen Entspannung von a im Vergleich zu b im Verlauf der Diels-Alder-Reaktion, ohne einen Reaktivitätsunterschied zwischen Keton und Lacton in Betracht zu ziehen.



Diese exo-Selektivität gewisser Cyclobutenone steht im Gegensatz zu derjenigen anderer Dienophile; sie ist in zweifacher Hinsicht von Interesse:

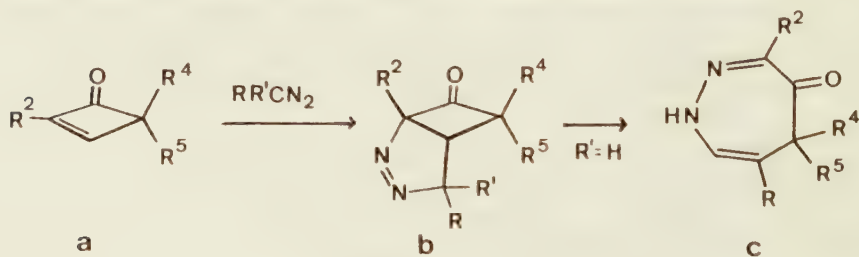
1. Als Synthone in der Diels-Alder-Reaktion erweitern sie deren Anwendungsbreite durch ihre exo-Selektivität.
2. Diese "inverse" Selektivität verlangt nach einer theoretischen Erklärung.

Martin und Mitarbeiter [18] überprüften ihre - an Hand von Atomorbital-Koeffizienten von Grenzoritalen gemachte - Voraussage der exo-endo Verhältnisse verschiedener Cyclobutenon-[4+2]-Cycloadditionen. Die Übereinstimmung bestätigte ihre These, dass die für eine endo-dirigierende sekundäre Wechselwirkung in anderen Dienophilen entscheidenden Koeffizienten bei Cyclobutenonen zu klein sind, um die im Falle des endo-Übergangszustands

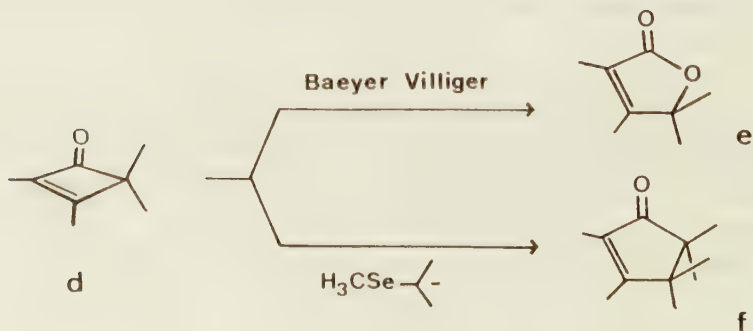
bei a entstehende sterische Abstossung durch die beiden Methylgruppen zu kompensieren. Eine thermodynamische Kontrolle der Reaktion wurde nicht in Betracht gezogen.

1.4. Ringerweiterungsreaktionen

Martin und Mitarbeiter [19] fanden, dass Cyclobutenone a Diazoalkane addieren, wobei mit Diazoessigester und Diazoketonen die primär gebildeten bicyclischen Pyrazoline b spontan in Dihydrodiazatropone c umlagern.



Es wurde auch über Ringerweiterungen der Cyclobutenone d zu Butenoliden e und zu Cyclopentenonen f berichtet [20], wobei d im Gegensatz zu andern cyclischen Enonsystemen eine bevorzugte Wanderung des sp^3 hybridisierten Kohlenstoffs zeigte.



2. Synthesen von Cyclobutenonen

2.1. [2+2] Additionen an ungesättigte Verbindungen

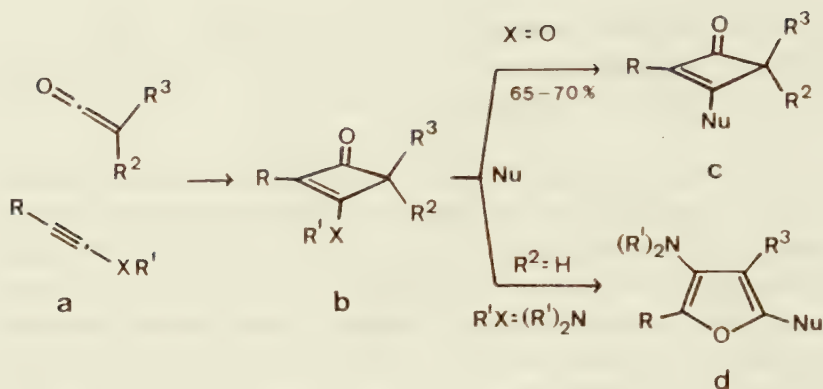
Unter den bisher bekannten Synthesen von Cyclobutenonen nehmen Additionen von Ketenen oder Ketenäquivalenten (z. B. Ketenimine) an ungesättigte Systeme eine dominierende Rolle ein. Sie bieten den Vorteil, zwei Bindungen und damit den Vierring in einer Reaktion zu bilden. Ketene sind relativ energiereiche Verbindungen; falls sie reagieren, können sie zu gespannten Molekülen führen. Gelingt die Addition an Dreifachbindungen, so werden Cyclobutenone gebildet. Dieser direkte Zugang ist aber gewissen Einschränkungen unterworfen. Deshalb stellen Additionen an Doppelbindungen und eine anschliessende Elimination nützliche Alternativen in Cyclobutenonsynthesen dar. In den zwei folgenden Abschnitten wird zusammengefasst, was bisher über diese beiden Synthesewege bekannt ist. Weitere Synthesemethoden sind in einem dritten Abschnitt zusammengestellt.

2.1.1. Cyclobutenone durch Addition an Dreifachbindungen

2.1.1.1. Additionen an elektronenreiche Dreifachbindungen

Ketenadditionen an Acetylene a mit heteroatomsubstituierten elektronenreichen Dreifachbindungen, wie $R'O\equiv R$ [21] und $(R')_2N\equiv R$ [22] verlaufen regioselektiv zu in 3-Stellung heterosubstituierten Cyclobutenonen b.

Keten ($R^2 = R^3 = H$) reagiert mit diversen alkylsubstituierten Alkoxyacetylenen a ($R = Me, Et, nBu$; $X=O$) zu entsprechenden Cyclobutenonen b in 30-56% Ausbeute [23]. An das käufliche Ethoxyacetylen a ($XR' = OEt$, $R = H$) wurde nebst Keten auch Dimethylketen ($R^2 = R^3 = Me$, 66%) [21] und Diphenylketen ($R^2 = R^3 = Ph$, 30%) addiert [8].



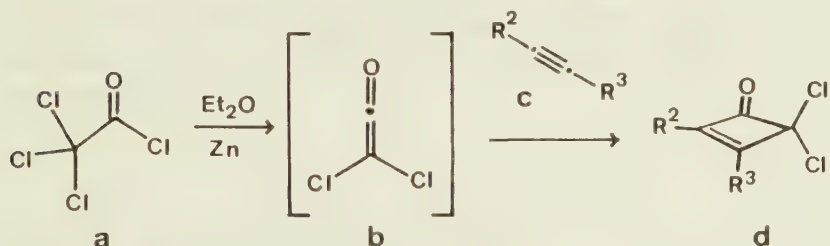
Werden an 3-Alkoxy-cyclobutenone b ($X=O$) Nucleophile (Nu), wie Grignard-, Alkylolithium-, oder Hydrid-Reagenzien addiert, so ergeben sich nach saurer Aufarbeitung die Cyclobutenone c [24]. Dieser Syntheseweg weist von den bisher bekannten die grösste Variationsbreite für die Einführung von Substituenten am Ring auf. Sie wurde daher auch von andern Autoren [1, 10, 12] zur Herstellung gewünschter Cyclobutenone verwendet.

Die mit Stickstoff substituierten Cyclobutenone b ($R'X = (R')_2N$) gehen mit den erwähnten Nucleophilen Ringerweiterungen ein, wobei Furane d entstehen.

2.1.1.2. Additionen an elektronenarme Dreifachbindungen

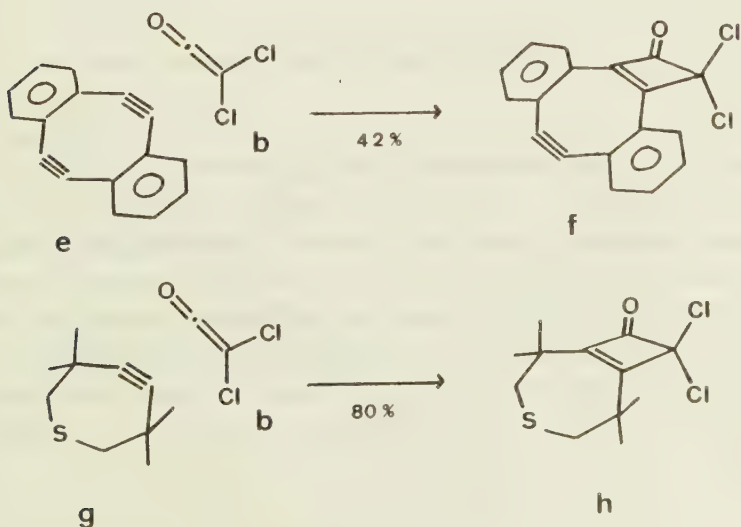
An alkyl- und silyl-substituierte Acetylene mit elektronenarmen Dreifachbindungen konnten bisher nur die elektrophilen Bistrifluormethylketen [25], Chlorcyanketen [13], t-Butylcyanketen [26], Dichlorketen und Ketenimionisalze addiert werden. Bei der Addition von Dichlorketen b an diverse Acetylene c wurden 4,4-Dichlorcyclobutenone c isoliert.

Mit der in situ Generierung von Dichlorketen b aus Trichloracetylchlorid a und Zink wurde mit alkylsubstituierten [27] und mit silylsubstituierten Acetylenen c [28] in guten Ausbeuten nur die Bildung der 4,4-Dichlorcyclobutenone d beobachtet.



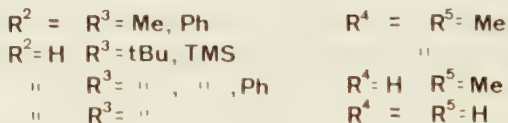
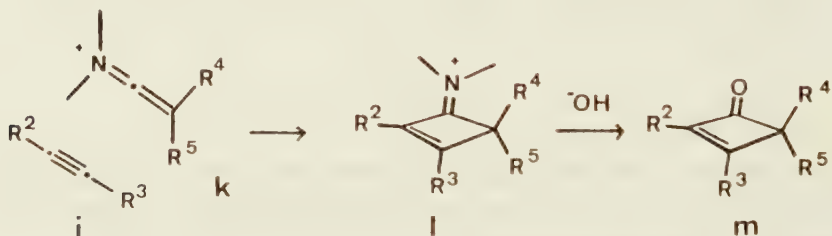
Mit monoalkylsubstituierten Acetylenen c ($\text{R}^2 = \text{H}$) verlief die Cycloaddition regioselektiv zu 3-Alkylcyclobutenonen. Trimethylsilylpropin ($\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{TMS}$) ergab Regioisomerengemische.

Wurde Dichlorketen b in situ aus Dichloracetylchlorid und NEt_3 erzeugt, so ergaben nur gespannte Cycloalkine wie e und g gute Ausbeuten [29, 30, 31].



Ausser im Falle von 4,4-Dichlor-3-phenylcyclobutenon konnten in Dichlorcyclobutenonen d die Cl-Atome bisher nicht reduktiv entfernt werden [27].

Die elektrophileren Ketenimoniumsalze k addieren ebenfalls an Acetylene i und ergaben nach Hydrolyse der Additionprodukte l die entsprechenden Cyclobutenone m [32].

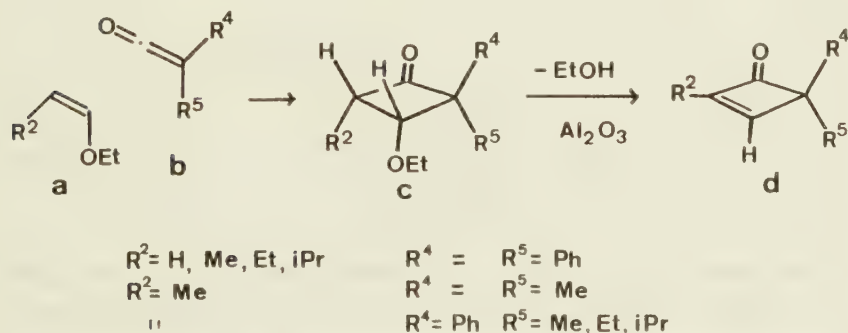


2.1.2. Additionen an Doppelbindungen mit anschliessender Elimination

Die Herstellung von alkylsubstituierten Cyclobutenonen via Addition von Ketenen oder Ketenimoniumsalze an Acetylene erfordert nach erfolgter Cycloaddition einen weiteren Umfunktionalisierungsschritt (siehe 2.1.1.1.). Im Vergleich dazu stellt die Addition an Olefine zur Erstellung des Cyclobutenon-Gerüsts gefolgt von einer Elimination keinen aufwendigeren Zugang zu Cyclobutenonen dar. Durch Addition an aktivierte Doppelbindungen kann auch die relativ geringe ketenophile Aktivität von alkylsubstituierten Alkinen umgangen werden. Doch müssen die Addukte gut eliminierbare Substituenten enthalten, um die Doppelbindung des Cyclobutenons einführen zu können.

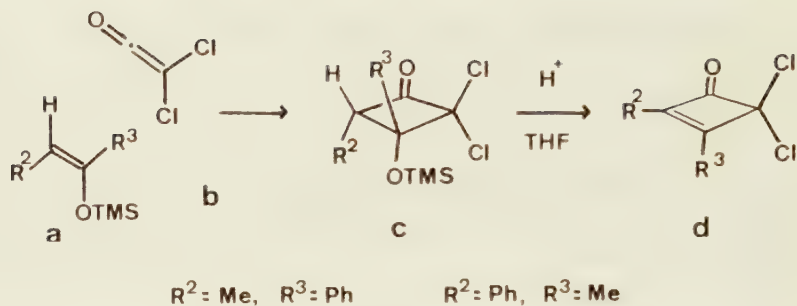
2.1.2.1. Addition an Ethylvinylether und Elimination von Alkohol

Aus den 3-Ethoxycyclobutanonen c, hergestellt durch Addition der Vinyl-ether a an Ketene b, liess sich mit basischem Aluminiumoxid (Al_2O_3) der Aktivitätsstufe 1 Alkohol abspalten. Die dabei gebildeten 4,4-Diphenylcyclobutenone d ($\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{Ph}$) gingen bereits bei RT eine electrocyclische Ringöffnung ein [33].



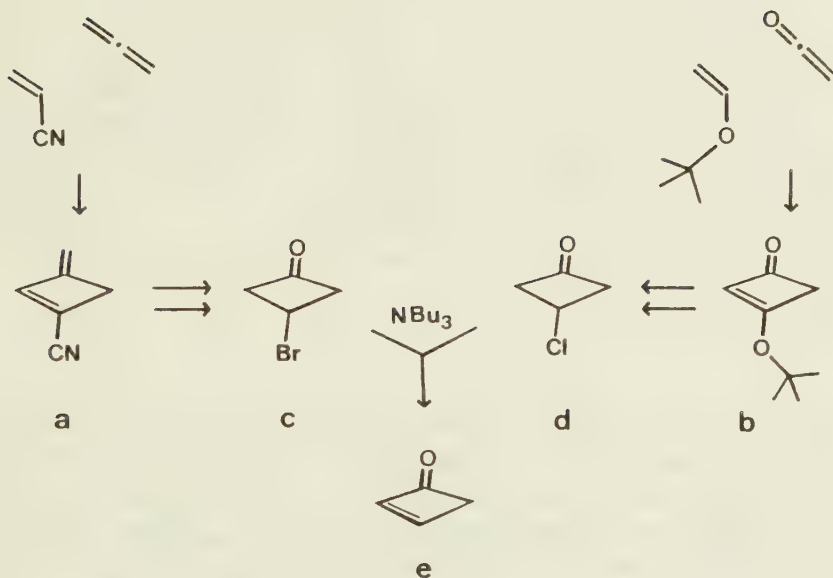
2.1.2.2. Addition an Silylenolether und Elimination von H_2O

Bei den Cycloaddukten c, hergestellt aus den Silylenolethern a und Dichlorketen b, gelang es, die Silylgruppe hydrolytisch zu entfernen und dabei Wasser abzuspalten, wonach die beiden 4,4-Dichlorcyclobutenone d in 80% Ausbeute isoliert werden konnten [34].



2.1.3. Elimination von HX aus [2+2]-Addukten

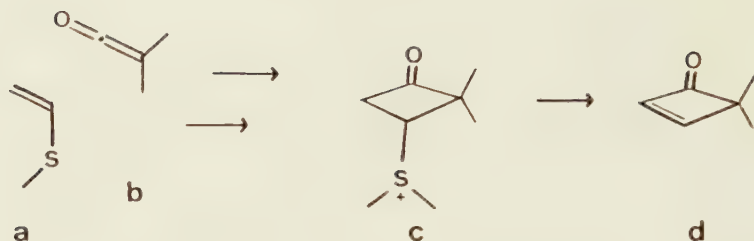
In der bisher einzigen Synthese des unsubstituierten Cyclobutenons [35] wurden die [2+2]-Addukte **a** und **b** in die 3-Halogencyclobutanone **c** und **d** umgewandelt, um durch Elimination von HCl resp. HBr die Doppelbindung des Cyclobutenons einzuführen. Diese Elimination verlief mit Hilfe der Base NBu_3 bereits bei RT, da das Proton aus der aktivierten α -Position abgespalten werden konnte. Versuche zur Synthese von Cyclobutenon durch HCl-Elimination aus 2-halogensubstituierten Cyclobutanone waren nicht erfolgreich [36].



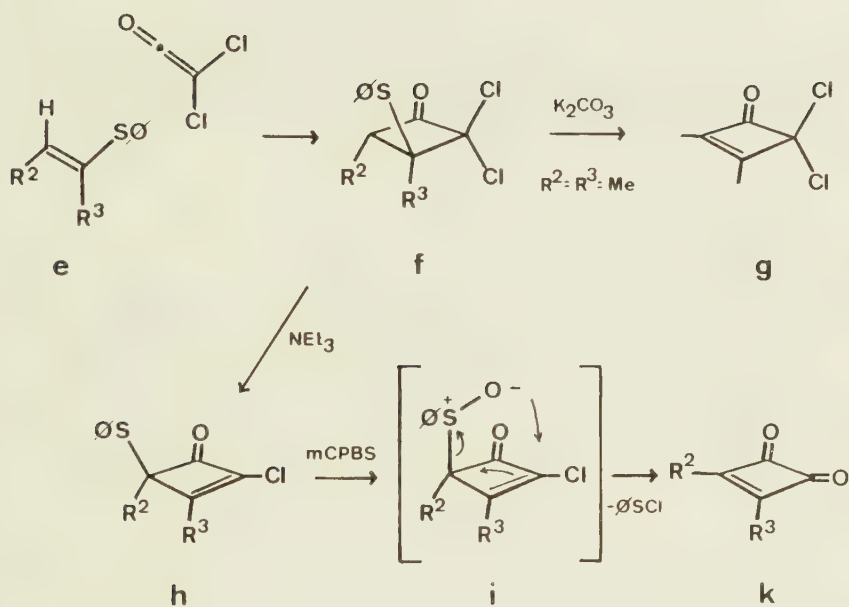
Eine HCl-Elimination, bei der das Proton in der β -Position aus 3-arylsubstituierten α,α -Dichlorcyclobutanonen mit Pyridinhydrochlorid abgespalten wurde, benötigte 2 Tage bei 80° in CH₃CN und ergab die entsprechenden Cyclobutenone in Ausbeuten von 25% und 39% [37].

2.1.3.1. Additionen an Vinylsulfide und Elimination des S-Substituenten

Nach Methylierung des Addukts von Dimethylketen b und Methylvinylsulfid a wurde das Sulfoniumsalz c erhalten. Aus diesem konnte mit Chinolin Dimethylsulfid abgespalten werden, wonach sich 4,4-Dimethylcyclobutenon d in einer Gesamtausbeute von 40% isolieren liess [17].

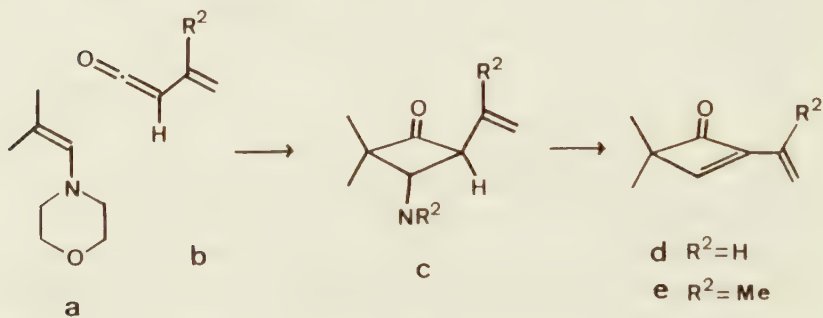


Im Verlauf dieser Arbeit erschien eine Publikation, die über eine HCl-Elimination aus den Addukten f, erhalten aus den Phenylvinylsulfiden e und Dichlorketen, berichtet [38]. Durch Behandlung von f mit NEt_3 in H_3CCN bei 0° wurde unter gleichzeitiger formaler Wanderung des Schwefelsubstituenten HCl eliminiert; es entstanden die 4-Phenylthiocyclobutenone h in rund 90% Ausbeute. Im Falle von f $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$ wurde bei Behandlung mit K_2CO_3 in Aceton Thiophenol eliminiert und das 4,4-Dichlor-2,3-dimethylcyclobutenon g isoliert. Daraus folgerten die Autoren, dass vor der HCl-Elimination mit NEt_3 aus f zuerst Thiophenol eliminiert wurde, das anschliessend unter Ausstossung eines Chloridions $\text{S}_{\text{N}}2'$ -artig wieder addierte, wobei h entstand. Nach Oxidation von h mit mCPBS lagerten die gebildeten Sulfoxide i um und ergaben durch spontane Abspaltung von PhSCl die Cyclobutendione f in 93-99% Ausbeute. Diese wurden durch eine Co-Komplex vermittelte Acetyleninsertion in Chinone überführt [39].



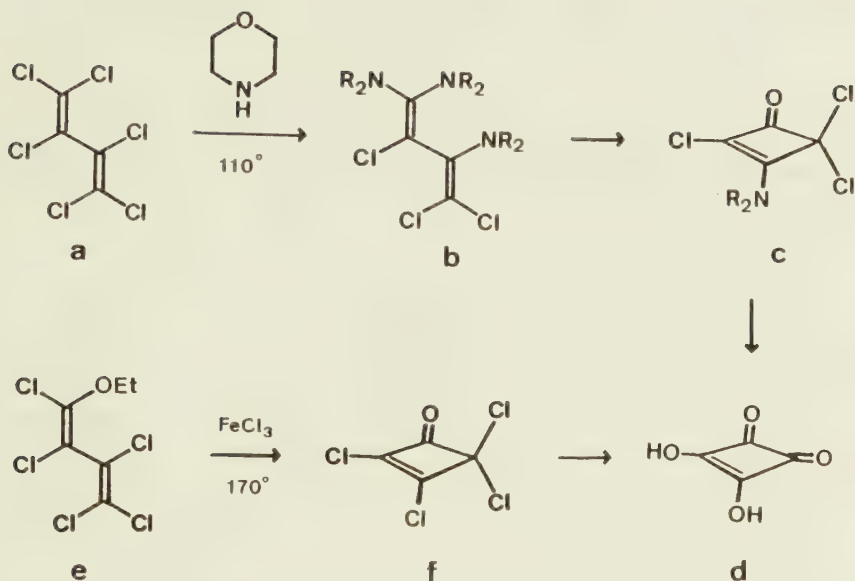
2.1.3.2. Additionen an Enamine und Elimination der N-Oxide

Enamine a addierten die Vinylketene b und ergaben die instabilen 3-Morpholino-2-vinylcyclobutanone c, die nach Oxidation mit mCPBS in die entsprechenden 4,4-Dimethyl-vinylcyclobutenone d und e übergingen [40].



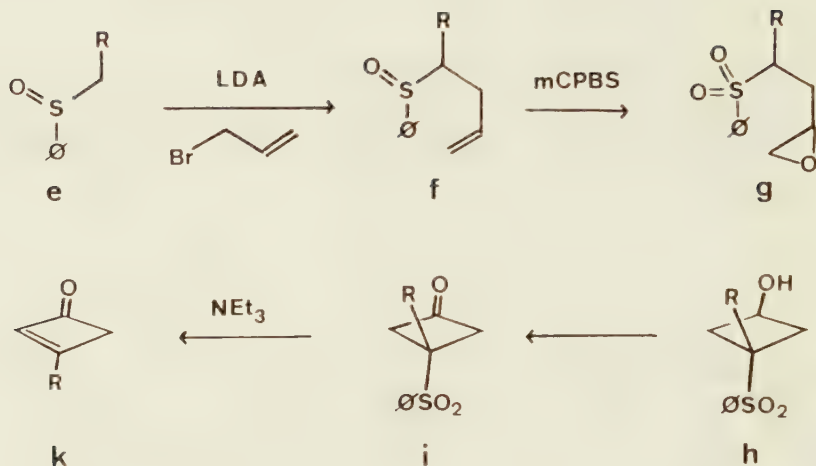
2.2. Weitere Synthesen von Cyclobutenonen

Es sind Synthesen der Quadratsäure d bekannt, die über geeignet funktionalisierte Cyclobutenone verlaufen [41]. In einer patentierten Herstellung von **d** wurde Hexachlorbutadien **a** mit Morpholin bei 110° behandelt und anschliessend in einem wässrigen Puffer (pH 4-7) bei 55° zum 3-Morpholino 2,4,4-trichlorcyclobutenon **c** (85% Gesamtausbeute) cyclisiert [42]. Das Ethoxybutadien e liess sich unter dem Einfluss von FeCl_3 bei 170° zum perchlorierten Cyclobutenon f cyclisieren [43].

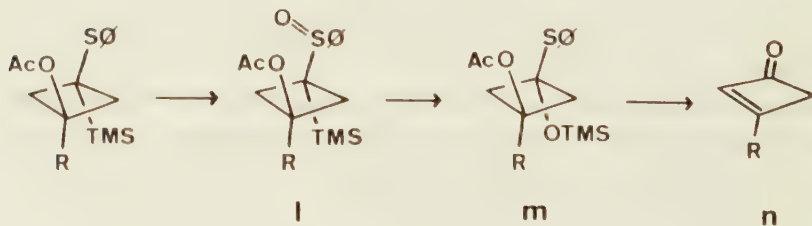


Synthesen von Cyclobutenonen, bei denen der Vierring nicht durch [2+2]-Cycloadditionen gebildet wurde benötigen in der Regel mehr Synthesestufen, als die in den beiden vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Methoden.

Epoxysulfone g liessen sich zu Cyclobutanolen h cyclisieren. Nach Oxidation zum Cyclobutanon i und Elimination von Phenylsulfinsäure mit NEt₃ entstanden die entsprechenden Cyclobutenone k [44].

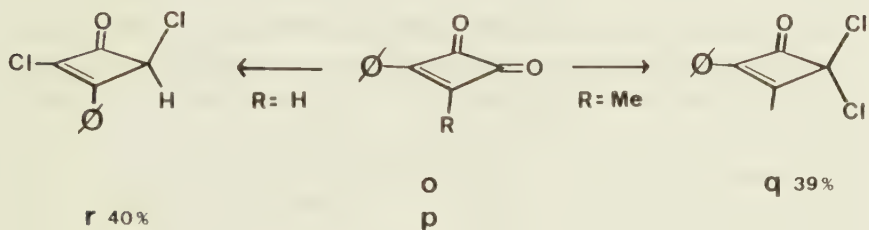


Die Sulfoxide **l** wurden in einer Sila-Pummerer-Reaktion zu den Thioacetalen **m** umgelagert; durch Elimination von AcOH und PhSiMe_3 konnten sie in die Cyclobutenone **n** umgewandelt werden [45].



$\text{R} = \text{Et}, \text{nBu}, \text{Ph}, (\text{CH}_2)_2\text{Ph}$

Phenylcyclobuten-1,2-dione o und p wurden mit Thionylchlorid in rund 40% Ausbeute in die Dihalogencyclobutenone q resp. r umgewandelt [46].



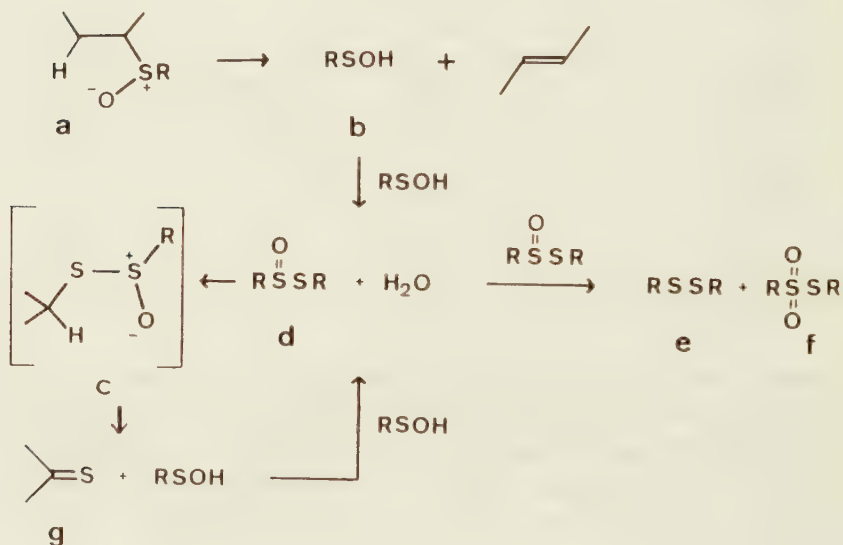
2.3. Oxidative Eliminationen

Obwohl oxidative Eliminationen von Sulfiden und Seleniden eine weit verbreitete Anwendung vor allem bei der Herstellung von α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen gefunden hat [47,48], wurde diese Methode als Zugang zu Cyclobutenonen bisher nicht untersucht. In diesem Abschnitt sind einige allgemeine, für diese Arbeit wichtigen Kenntnisse über diese Methode zusammengestellt.

2.3.1. Eliminationen von Sulfoxiden

In Carbonylverbindungen lässt sich in α -Stellung ein S-Substituent leicht einführen. Es sind auch α -thio-Cyclobutanone [49,50], aber keine Elimination des S-Substituenten zum entsprechenden Cyclobutenon bekannt. Zur Elimination wurde in fast allen Fällen zum Sulfoxid a oxidiert und in einer thermischen Reaktion, die konzertiert selektiv syn verläuft [51], die entsprechende Sulfensäure b abgespalten [52]. Sulfensäuren sind im allge-

entsprechende Sulfensäure b abgespalten [52]. Sulfensäuren sind im allgemeinen instabil; bisher liessen sich lediglich einige speziell substituierte Vertreter isolieren. Von den alkylsubstituierten weist nur t-BuSOH eine besondere Stabilität auf [53]. Alle anderen disproportionieren gemäss b → d → g → e+f oder b → d → e+f zu stabileren Verbindungen [54].



Die Reaktivität der Sulfensäuren wurde auch zur Synthese cyclischer Sulf-oxide diverser Ringgrösse benutzt, indem durch Thermolyse erzeugte Sulfensäuren intramolekular mit einer Doppelbindung abgefangen [55] wurden. Zur Elimination wird das Sulfoxid a in Benzol oder Toluol erwärmt. Die dabei benötigte Temperatur ist auch vom Rest R am Schwefel abhängig. Arylsulfoxide können um 40° bis 70° tiefer eliminieren als Alkylsulfoxide, bei denen die Eliminationstemperatur meist über 100° beträgt [56]. Dies wird mit der Ausbildung einer negativen Partialladung auf der Seite des S-Substitu-

enten im Verlauf der Elimination [57] in Verbindung gebracht. Ein Aromat trägt besser zur Stabilisierung dieser Ladung bei, da er eine grössere Polarisierbarkeit des S-Atoms erlaubt.

In Problemfällen liess sich die Elimination durch die Anwesenheit von entsprechenden Sulfensäurefängern entscheidend verbessern. Folgende Verbindungen gelangten dabei als Sulfensäurefänger zum Einsatz: CaCO_3 und Pyridin [56], $(\text{MeO})_3\text{P}$ [56,58], Silylierungsreagenzien [59] Norbornadien und Dihydropyran [60], Maleinsäureanhydrid [61], α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen [62,63].

Milde Eliminationsbedingungen wurden für acyclische Ketone festgestellt, die ein Sulfoxid in β -Stellung zur Carbonylgruppe aufweisen [64]. Sie eliminieren bei der Chromatographie auf Kieselgel, was damit erklärt werden kann, dass bei diesen Verbindungen ein Proton α zur Carbonylgruppe abgespalten wird anstatt eines aus der nicht aktivierten β -Position α -ständiger Sulfoxide.

Der Schwefel lässt sich aber auch in anderer Form eliminieren. Insbesondere im Zusammenhang mit Cyclobutenonsynthesen wurde er auf der Oxidationsstufe des Sulfons mit NEt_3 als Sulfinsäure [44] (siehe 2.2 i $\rightarrow$ k), oder aus Sulfoniumsalz (c unter 2.1.3.1.) als Sulfid eliminiert [17].

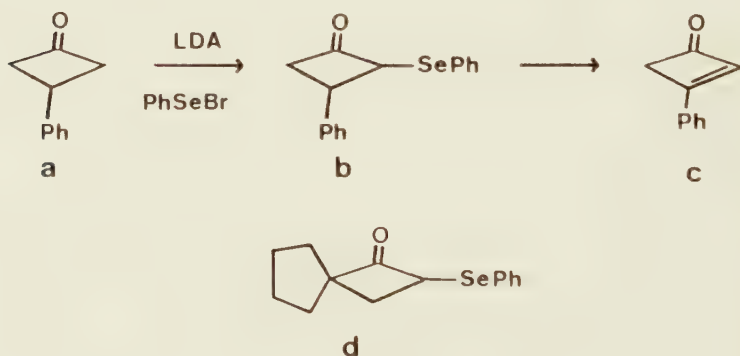
In dieser Arbeit musste die Eliminationsmethode zum Teil den speziellen Problemen der herzustellenden Cyclobutenone angepasst werden. Es wurde jedoch bevorzugt von den Sulfoxiden ausgegangen, da deren Reaktionsweise am besten untersucht ist.

2.3.2. Eliminationen von Selenoxiden

Die diversen Gründe, aus denen Selenverbindungen trotz ihrer Toxizität Schwefelverbindungen vorgezogen werden, wurden von Reich [65] ausführlich referiert. Der Hauptgrund liegt in der Tatsache, dass Selenoxide schon bei RT oder darunter Eliminationen eingehen, während entsprechende Sulf-

oxide in der Regel weit höhere Temperaturen benötigen. Analog den Sulf-oxiden wird auch für Selenoxideliminationen ein konzentrierter, selektiv syn verlaufender Mechanismus angenommen, der aber nicht reversibel ist [65].

Auf diesem Weg wurde Phenylcyclobutenon c hergestellt. Substitution des Li-Enolats von a mit PhSeBr und Oxidation von b ergab c in 50% Ausbeute. Auf gleichem Weg wurde aus dem Selenid d kein Cyclobutenon erhalten [48].



C. PROBLEMSTELLUNG

Reaktive Cyclobutenone, die auch interessante Synthone sein können, sind nicht leicht zugänglich. In dieser Arbeit sollten somit neue Wege zur Herstellung von Cyclobutenonen untersucht werden. Im Besonderen galt es, die einfach zugänglichen Dichlorcyclobutenone in mono- resp. dialkylsubstituierte Cyclobutenone zu überführen, sowie durch den Einsatz von Schwefel- und Selen-substituierten Reaktanden in [2+2]-Cycloadditionen Cyclobutenone herzustellen, die unter milden Eliminationsbedingungen auch reaktive Cyclobutenone sowie anellierte Cyclobutenone ergeben können.

D. EIGENE ARBEITEN

1. Cyclobutenone via Addition von Dichlorketen an Acetylene

Wie unter B. 2.1.1.2 ausgeführt, ergeben kommerziell erhältliche alkylsubstituierte Acetylene mit Dichlorketen gute Ausbeuten an entspr. Dichlorcyclobutenonen. Gelingt die reduktive Entfernung der Cl-Atome, so stellt dies den direktesten Zugang zu 3-monoalkyl- (Regioselektivität der Ketenaddition) sowie 2,3-dialkylsubstituierten Cyclobutenonen dar. In der Literatur wurde aber ausser im Falle von 3-Phenylcyclobutenon nur von misslungenen Versuchen in dieser Richtung berichtet [27]. Es wurde daher versucht, mit Reduktionsbedingungen, die sich an anderen Verbindungen als günstig erwiesen hatten [66], den Zugang zu den erwähnten Cyclobutenonen zu eröffnen.

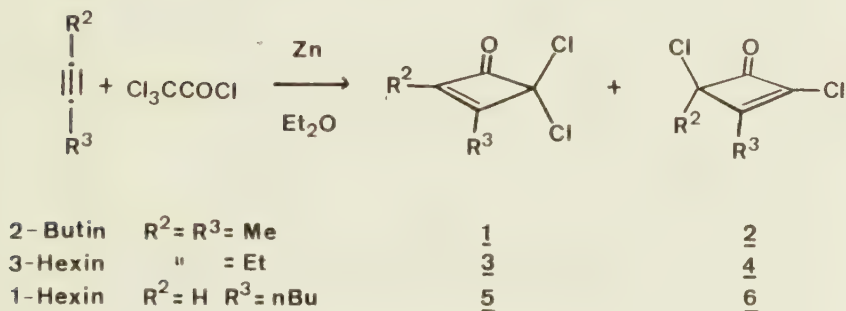
1.1. Dichlorketenaddition an nicht aktivierte Acetylene

Die Addition an 2-Butin ergibt mit der in situ Generierung von Dichlorketen aus Dichloracetylchlorid und NEt_3 wesentlich geringere Ausbeuten [29] als mit der Zn-Methode, eine Beobachtung die durch eigene Versuche bestätigt werden konnte. Für die Synthese der Dichlorcyclobutenone 1, 3 und 5 wurde daher - analog Hassner und Dillon [27] - Trichloracetylchlorid mit aktiviertem Zink ($\text{Zn}(\text{Cu})$) in Et_2O in Gegenwart der Acetylene zu Dichlorketen dehalogeniert.

Bei der Verfolgung der entsprechenden Reaktionen zeigte sich aber, dass jeweils zwei Verbindungen entstanden, ein von Hassner und Dillon nicht beschriebener Effekt. Da diese Autoren der Anwesenheit von POCl_3 im Reaktionsgemisch eine entscheidende Bedeutung bezüglich Ausbeuten und Reinheit der Produkte beimassen, wurde die Addition von Dichlorketen an 2-Butin, 1-Hexin und 3-Hexin sowohl in Anwesenheit von POCl_3 als auch in dessen Abwesenheit untersucht. Dabei wurde folgendes gefunden:

1. Sowohl mit als auch ohne POCl_3 entstanden nebst den erwarteten Dichlorketenaddukten 1, 3, und 5 die Verbindungen 2, 4, 6 (siehe Schema 1). 1 und 2 sowie 3 und 4 liessen sich mit Flüssigchromatographie voneinander trennen, während im Fall der Addition an

Schema 1

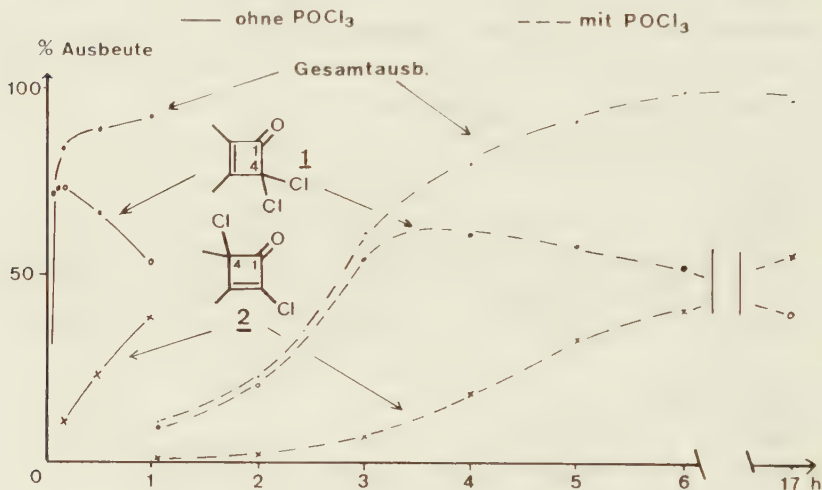


1-Hexin nur an 6 angereicherte Fraktionen gewonnen werden konnten.

2. Die Bestimmung der Ausbeuten in Abhängigkeit der Reaktionsdauer mit analytischer GC (interner Standard: n-Dodecan) zeigte, dass POCl_3 die Gesamtausbeute der gebildeten Produkte nicht beeinflusst, hingegen die Produktbildung um ca. einen Faktor 20 verlangsamt. Die Verbindungen 2, 4 und 6 sind offenbar Folgeprodukte aus den Dichlorketenaddukten 1, 3 und 5, da deren Zunahme im Verlauf der Reaktion der Abnahme der zuerst gebildeten Produkte bei gleichbleibender Gesamtausbeute entspricht (vergl. Abb. 1 und 2).

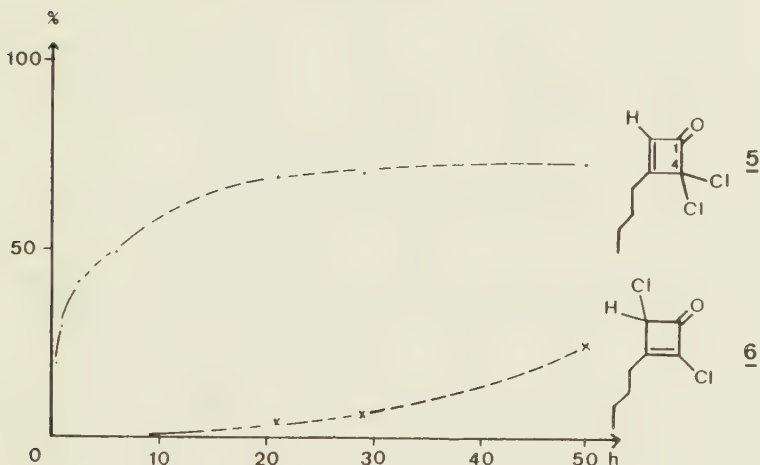
Die Strukturen von 1 - 6 lassen sich aus Spektraldaten ableiten: Die starken Infrarotbanden bei 1790 bis 1805 cm^{-1} und 1610 bis 1645 cm^{-1} sind charakteristisch für Cyclobutenone mit elektronegativen Substituenten. Im Falle

Abbildung 1: Die Bildung von 1 und 2 im Verlauf der Reaktion von 2-Butin mit Dichlorketen.



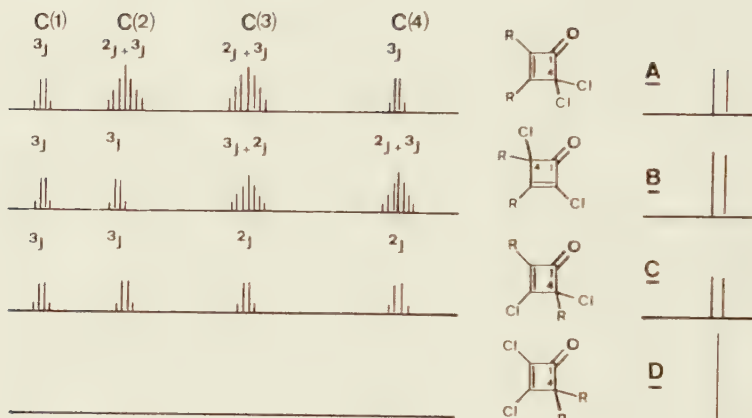
von 5 und 6 ist die Lage der Substituenten aus dem ¹H-NMR-Spektrum ersichtlich. Die chemische Verschiebung des H-Atoms am α-Kohlenstoff im Enonteil von Cyclobutenonen liegt bei 5,9-6,7 ppm [35, 28, 21, 44, 45]. Somit ist der Verbindung mit dem Triplet bei 6,3 ppm, ⁴J_{H,H}=1,5 Hz, wegen der chemischen Verschiebung und der vorhandenen allylischen Kopplung zur H₂C-Gruppe der Seitenkette eindeutig die Struktur 5 zuzuordnen. Das Singlett bei δ=5,25 ppm für H-C(4) belegt die Struktur 6. Die Lage der Substituenten in den Dichlorcyclobutenonen 1 - 4 lässt sich ohne Analogieschlüsse aus ihren nicht entkoppelten ¹³C-NMR-Spektren eindeutig ableiten. Von den rein statistisch möglichen 4 Substitutionsmustern A - D in Schema 2 konnte D sofort ausgeschlossen werden, da D für die ¹³C-Kerne von R nur ein Signal ergäbe, was nicht gefunden wurde. Jede einzelne der verbleibenden Strukturen A - C weist abhängig von der Stellung von R für die ¹³C-Signale der Ring-C-Atome eine charakteristische

Abbildung 2: Die Bildung von 5 und 6 im Verlauf der Reaktion von 1-Hexin mit Dichlorketen.



Kombination der C,H -Kopplungskonstanten auf ($2J$, $3J$, $2J+3J$ und ev. $4J$). Die möglichen Kombinationen sind im Schema 2 in nicht massstabgetreuer relativer Lage der ^{13}C -Signale für $R=CH_3$ skizziert. Die Zuordnung der chemischen Verschiebungen insbesondere die entscheidenden für C(2) und C(4) ist zweifelsfrei [67]. Die aus voll gekoppelten ^{13}C -Spektren ermittelten $J_{C,H}$ -Kopplungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. In jedem der Fälle 1 - 4 werden ähnliche Kopplungen, wie sie in C(3) auftreten, entweder für C(2) oder für C(4) wieder gefunden. Das ist nur möglich, wenn in jedem Fall an C(3) ein Alkylsubstituent vorhanden ist, d.h. Strukturtyp C tritt nicht auf. Der zweite Alkylsubstituent sitzt somit dort, wo die Kopplungen ähnlich denen von C(3) sind. Daher ist 1 und 3 die Struktur A, 2 und 4 die Struktur B zuzuordnen. Bei den in C(1) auftretenden kleinen Kopplungen mit einem Betrag < 2 Hz handelt es sich somit um $^4J_{C,H}$, die nur über 3 sp^2 -Zentren hinweg auftreten.

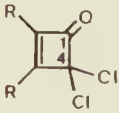
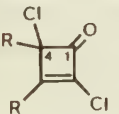
Schema 2



Die Unterschiede in den UV- und IR-Spektren (siehe Tab. 1) belegen die Strukturen zusätzlich. So verursacht ein Cl-Atom an Stelle eines Alkylrestes am α -Kohlenstoff in Enonsystemen eine Verschiebung der UV-Absorption zu längeren Wellenlängen [68], was auch an 3-Phenyldichlorcyclobutenonen gefunden wurde [69]. Die Unterschiede in den IR-Spektren sind ebenfalls charakteristisch für die Strukturen: Im Vergleich zu einem Alkylrest verschiebt das Cl-Atom an C(2) die Absorption der benachbarten exocyclischen Doppelbindung ($\text{C}=\text{O}$) zu höheren Wellenzahlen und jene der endocyclischen C,C -Doppelbindung zu niedrigeren Wellenzahlen [70], weshalb die IR-Banden der beiden Doppelbindungen in 2 und 4 weiter auseinander liegen müssen als in 1 und 3.

Auf der Basis dieser Strukturbeweise lässt sich folgern, dass mindestens die Dichlorketenaddition an 3-Hexin auch in den Händen von Dillon u. Hassner 4 als Hauptprodukt ergab. Sie publizierten nämlich die gleichen IR-Daten ([27]: $1800, 1605 \text{ cm}^{-1}$), die hier für 4 gefunden wurden, ordneten aber ohne Angabe zusätzlicher struktureller Daten (UV, ^{13}C -NMR) der Verbindung die Struktur von 3 zu.

Tabelle 1: Die Spektraleigenschaften von 1, 2, 3, und 4

		UV	IR		¹³ C-NMR ppm			
		$\lambda_{\max}$ ϵ	C=O	C=C	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)
	<u>1</u> R=Me	223 8600	1790	1645	181,3 5,1 1,5	147,9 7,5 5,0	175,8 7,5 6,0	92,2 4,5
	<u>3</u> R=Et	224 8900	1785	1630	181,6 6,0 1,5	152,3 11,0 5,5 1,0	178,6 10,5 7,5 5,3	91,8 4,0
	<u>2</u> R=Me	231 7900	1805	1615	182,4 6,5 1,4	129,3 6,1 1,3	178,4 7,6 4,2	80,5 4,8 3,6
	<u>4</u> R=Et	235 8300	1800	1610	182,7 5,7 1,7	128,8 7,5 5,0	181,3 8,0 5,0 2,5	84,7 8,0 3,9 2,9

Isomerisierungsversuche mit 1 und 2 ergaben Aufschluss über die Ursache der gefundenen Chlorwanderung. Reines 1, aber auch reines 2, lagerte in siedendem Et₂O mit ZnCl₂ in ein Gemisch der beiden Verbindungen um (siehe Schema 3), das in beiden Fällen 1 und 2 im gleichen Verhältnis (40 : 60) aufwies, wie es auch bei der Dichlorketenaddition gefunden wurde.

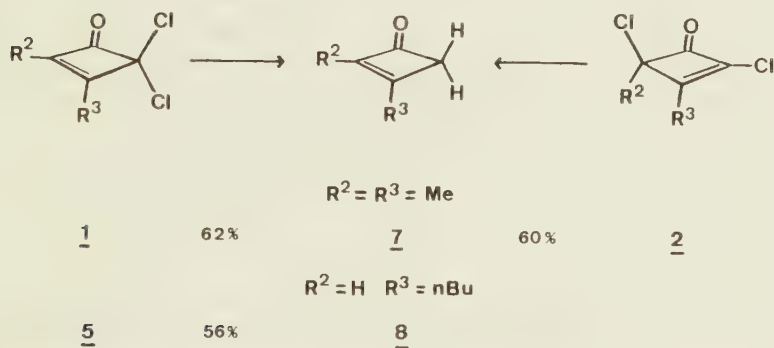
1 liess nach GC-A in LiCl-gesättigter Acetonlösung während 17 h unter Rückfluss keine Umlagerung erkennen, wie dies an 2,2-Dichlor-3-phenylcyclobutenonen unter diesen Bedingungen gefunden worden war [69].

Die gefundene Chlorwanderung wurde somit durch die bei der Dichlorketengenerierung entstandene Lewis-Säure ZnCl₂ verursacht. Das Verhältnis der Produkte unterliegt der thermodynamischen Kontrolle.

[27], die sich durch eigene Versuche mit Zink in Essigsäure bestätigen lassen.

Die Dichlorcyclobutenone 1, 2 und 5 konnten hingegen in einem Gemisch von Essigsäure und Pyridin (4:1) [66] mit Zink bei 50° zum entsprechenden Cyclobutenon 7 (62%) resp. 8 (56%) reduziert werden (siehe Schema 4).

Schema 4

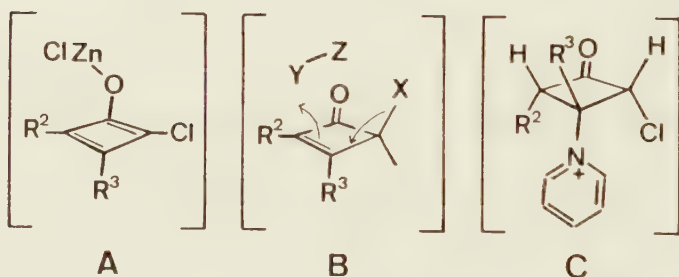
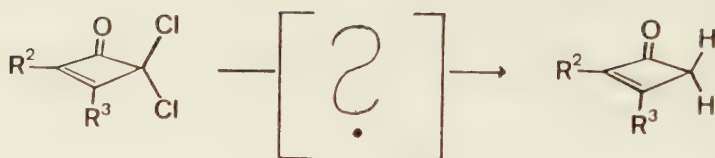


Da unter diesen Reduktionsbedingungen die Dichlorcyclobutenone 1 und 2 das gleiche Cyclobutenon 7 (60%) ergaben, stellt die Umlagerung der 4,4-Dichlorcyclobutenone unter den Reaktionsbedingungen der Dichlorketenaddition (siehe vorhergehenden Abschnitt) für die Herstellung von reduzierten Cyclobutenonen keinen Nachteil dar.

Damit wurden Bedingungen gefunden, die es erlauben, ausgehend von billigen Edukten in zwei einfachen Synthesestufen in 3-Stellung monoalkyl- (Regioselektivität der Ketenaddition) sowie in 2- und 3-Stellung dialkylsubstituierte Cyclobutenone zugänglich zu machen.

Als mögliche Ursache für die misslungenen Reduktionsversuche von Dichlorcyclobutenonen mit Zink in Essigsäure wurde die Bildung eines instabilen Cyclobutadiens A (Schema 5) in Betracht gezogen [72]. Die Tatsache,

Schema 5



dass mit Pyridin im Reaktionsmedium die Reduktion gut verläuft, hingegen nach Behandlung von 8 mit Basen bei tiefen Temperaturen und Aufarbeitung mit D₂O kein deuteriertes Cyclobutenon gefunden wurde, macht es schwer vorstellbar, dass A als Zwischenprodukt durchlaufen werden soll. 8 liess sich in d₄-AcOD/d₅-Pyridin bei RT innerhalb 1 h an C(2) und C(4) zu 90% deuterieren, wobei im ¹H-NMR keine weiteren Signale zu erkennen waren. Beim Stehen in d₄-AcOD ohne Pyridin während 2 h bei RT wurde kein Deuteriumeinbau beobachtet. Dies deutet auf einen schnellen Protonenaustausch hin, der z. B. über B durch ein protoniertes Pyridin (z), (y=x=H) vermittelt werden könnte. Übergangszustand B musste auch schon für einen stereospezifisch verlaufenen Halogenaustausch von 3-Phenyl-2-halogen-4-iodcyclobutenonen in Betracht gezogen werden [69]. Zudem hat B eine gewisse Analogie zu den 4-Phenylsulfinylcyclobutenonen i (siehe B. 2.1.3.1.), die leicht umlagern. Auf ähnliche Weise liesse sich auch die Chlorwanderung (X = Y = Cl, Z-Y = Teil von ZnCl₂) und die Reduktion erklären. Im Falle

der Reduktion mit Pyridin wäre Y-Z Teil einer protonierten ($Y = H$) und durch Zink mit Elektronen versorgten reduzierenden Spezies.

Eine andere Möglichkeit, die den Verlauf der Reduktion in Essigsäure unter Anwesenheit von Pyridin erklären könnte, wäre die 1,4-Addition von Pyridin an das Enonsystem und die reduktive Entfernung der Chloratome am gebildeten Cyclobutanonsystem C mit anschliessender Elimination zum Cyclobutenon, wobei die Stationärkonzentration an C klein sein müsste, da im 1H -NMR eine solche Zwischenstufe nicht zu erkennen war.

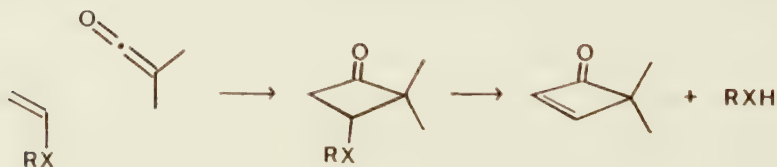
2. Cyclobutenone via Ketenadditionen an Vinylsulfide

Der kürzeste Weg zu Cyclobutenonen via Addition von Ketenen an Acetylene (siehe B. 2.1.) unterliegt folgenden Einschränkungen:

- Die Substituenten lassen sich nicht beliebig variieren. Nur elektronegativ substituierte Ketene addieren an nicht aktivierte Acetylene und Alkylketene reagieren nur mit aktivierten Acetylenen.
- Um zu ausschliesslich alkylsubstituierten Cyclobutenonen zu gelangen, wird eine weitere Synthesestufe unumgänglich, die nur mit entsprechend stabilen Cyclobutenonen gelingt. Zum Beispiel ist die Herstellung des unsubstituierten Cyclobutenons auf diesem Weg nicht möglich.
- Für die Synthese anellierter Cyclobutenone wird die minimale Ringgrösse des anellierten Ringes von der Stabilität des Cycloalkins unter den Reaktionsbedingungen der Ketenaddition diktiert.

Somit kann die Addition von Ketenen an aktivierte Doppelbindungen mit anschliessender Elimination zum Cyclobutenon (siehe Schema 6) unter Umständen ein vorteilhafter Syntheseweg sein, da er weder mehr Aufwand

Schema 6



als der Acetylenweg noch seine Nachteile zu umfassen braucht. Dies erfordert aber, dass der Substituent RX im Schema 6 die folgende Doppel-funktion erfüllt:

1. In der Ketenaddition sollte er die Doppelbindung des Ketenophils aktivieren, damit auch weniger reaktive Ketene noch gute Ausbeuten ergeben.
2. In einer weiteren Stufe, sollte er sich unter Ausbildung einer Doppelbindung unter möglichst milden Bedingungen wieder eliminieren lassen.

Diese Strategie wurde, wie unter B. 2.1.2. erwähnt, für $RX = EtO$ angewandt. Die Eliminationsbedingungen (Al_2O_3 Aktivitätsstufe 1) mit denen Alkohol abgespalten wurde (siehe B. 2.1.2.1.) [9], stellen aber hohe Ansprüche an die Stabilität der gebildeten Cyclobutenone, die drei oder vier Alkylsubstituenten tragen müssen, um die Reaktionsbedingungen zu überstehen [73].

Der Stand der Kenntnisse deutet darauf hin, dass die erwähnte Doppelbindung mit Schwefel ($RX = RS$) besser realisiert werden kann: Da Diphenylketen und Dialkylketene an Vinylsulfide addiert werden konnten [74], wird offenbar die Doppelbindung durch den Schwefel ähnlich aktiviert wie durch ein O-Atom, hingegen sollte ein S-Rest in oxidierter Form eine bessere Abgangsgruppe sein und somit Eliminationsbedingungen erlauben, die weniger hohe Anforderungen an die Stabilität von Cyclobutenonen stellen.

In diesem Kapitel sind bisher unbekannte Resultate der Addition von Dichlorketen und Methylvinylketen an Vinylsulfide und der oxidativen Elimination der Ketenaddukte zu Cyclobutenonen beschrieben, im nächsten Kapitel die entsprechenden Resultate für Phenylvinylselenid.

2.1. Ketenadditionen an Vinylsulfide

Als reaktives Keten wurde Dichlorketen gewählt. Seine Addukte an unsubstituierte Vinylsulfide erlaubt die Synthese des unbekannten 4,4-Dichlorcyclobutenons. Mit dem gleichen Dichlorketenaddukt kann eine einfachere Synthese von Cyclobutenon [35] durchgeführt werden (vergl. B. 2.1.3.).

Als Vertreter der weniger reaktiven Ketene wurde Methylvinylketen eingesetzt. Durch die Verwendung unsubstituierter Vinylsulfide mit unterschiedlichen Resten R am Schwefel ($R = \text{Me}, \text{Ph}, \text{t-Bu}$) wurde der Einfluss von R auf die Ketenaddition und auf die Eliminaton untersucht. Mit der Addition von Dichlorketen an endocyclische Vinylsulfide wurde die Zugänglichkeit anellierter Cyclobutenone getestet.

2.1.1. Dichlorketenadditionen

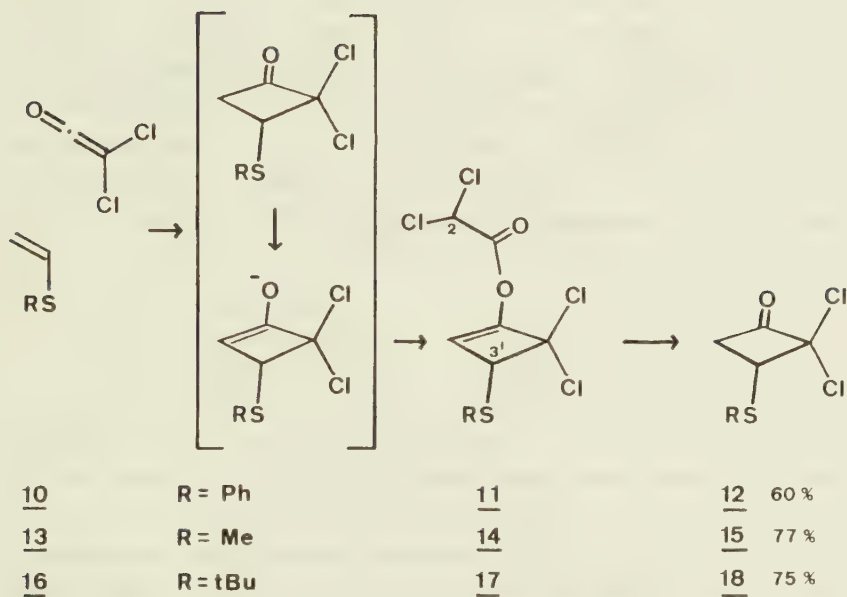
Für die in situ Generierung von Dichlorketen stehen zwei Methoden zur Verfügung [75]: Dehydrohalogenierung von Dichloracetylchlorid mit NEt_3 in Hexan (NEt_3 -Methode) oder Dehalogenierung von Trichloracetylchlorid mit Zink in Et_2O (Zn-Methode). Da sich jeweils ein Nachteil der einen Methode mit der anderen umgehen liess, gelangten hier beide zur Anwendung.

2.1.1.1. Addition von mit NEt_3 in situ erzeugtem Dichlorketen

Die NEt_3 -Methode erwies sich für die reaktiveren unsubstituierten Vinylsulfide als geeigneter, da diese wie die Vinylether durch die bei der Zn-Methode in situ generierte Lewis Säure ZnCl_2 zerstört werden können.

Bei der in situ Generierung von Dichlorketen mit der NEt_3 -Methode wurden die Primäraddukte der Vinylsulfide 10, 13, und 16 analog denen des Ethylvinylethers [76] enolisiert. Das Enolat addierte ein weiteres Molekül Säurechlorid oder Dichlorketen und ergab die Dichlorcyclobutenylester 11, 14 und 17 (siehe Schema 7). Diese erwiesen sich als thermolabil und hydrolyseempfindlich und mussten daher als Rohprodukte weiterverarbeitet werden. In Hexan bei -20° kristallisierten diese Enolester teilweise aus. So konnte für die spektroskopische Charakterisierung analysenreines Material gewonnen werden. Die Cyclobutenylester 11, 14 und 17 zeigten im $^1\text{H-NMR}$ Dubletts ($^3J_{\text{H,H}} = 1,5 \text{ Hz}$) bei 5,7-5,8 ppm für $\text{H-C}(2')$ und 4,2-4,5 ppm für $\text{H-C}(3')$, sowie einem Singlett bei 6,0-6,1 ppm für $\text{H-C}(2)$.

Schema 7



Versuche zur Optimierung der Ausbeuten zeigten am Beispiel von Phenylvinylsulfid (10), dass mit den beiden üblichen Verfahrensweisen der NEt_3 -Methode [75] keine optimale Ausbeuten erreicht wurden. Nur mit getrennter aber gleichzeitiger Zugabe von Säurechlorid und NEt_3 zum Vinylsulfid konnten optimale Ausbeuten der Enolester 11 - 17 erzielt werden.

Aus den rohen Cyclobutenylestern 11 - 17 wurden in einer Umesterung mit MeOH bei 0° die Dichlorcyclobutanone wieder freigesetzt, und in folgenden Ausbeuten, bezogen auf die Vinylsulfide isoliert: 12 (60%), 15 (77%) und 18 (75%). Im IR-Spektrum zeigten alle drei eine starke Bande bei 1815 cm^{-1} , die für einen Cyclobutanonring mit zwei elektronegativen Substituenten in der α -Position charakteristisch ist.

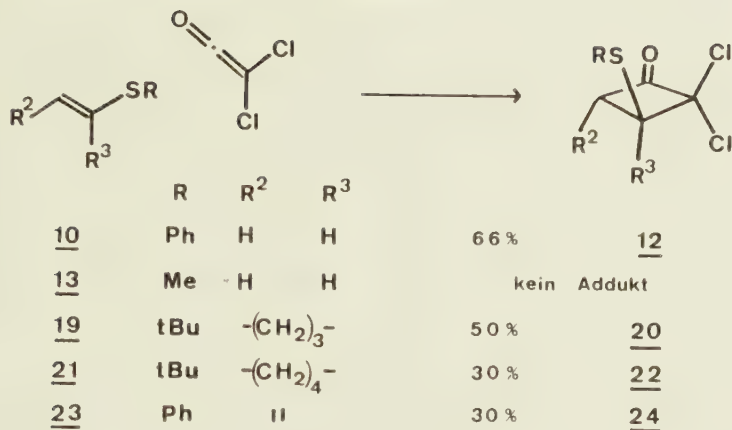
Die Regioselektivität der Ketenaddition ergab sich aus dem Kopplungsmuster in den ^1H -NMR-Spektren von 12, 15 und 18, die für zwei H-Atome eine $^2J_{\text{H,H}} \geq 18 \text{ Hz}$ (2 H-C(4)), wie sie für H-Atome α zu einer Carbonylgruppe charakteristisch sind, zeigten, aus den geringen Unterschieden zwischen cis- und trans-Kopplung, wie man es bei gleichen Spinsystemen in ähnlichen Verbindungen sieht [28,77], und aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Produkte nach reduktiver Entfernung der Chloratome (siehe übernächster Abschnitt). Auf keine Weise konnten zu 12, 15, 18 regioisomere Dichlorketenaddukte festgestellt werden.

2.1.1.2. Addition von mit Zn in situ erzeugtem Dichlorketen

Weniger reaktive Ketenophile ergeben im allgemeinen bessere Ausbeuten, wenn Dichlorketen durch Dehalogenierung von Trichloressigsäurechlorid mit Zn erzeugt wurde. Dies ist vermutlich auf einen katalytischen Einfluss der gebildeten Lewis-Säure ZnCl_2 zurückzuführen. Diese kann aber auch bewirken, dass einige durch Lewis-Säuren zerstörbare Ketenophile keine Addukte ergeben. Phenylvinylsulfid (10) ergab mit durch Zn in situ generiertem Dichlorketen eine mit der NEt_3 -Methode vergleichbare Ausbeute. Hingegen konnte vom Methylvinylsulfid (13) mit der Zn-Methode kein Dichlorketenaddukt erhalten werden, da 13 zerstört wurde, so wie es auch schon bei einigen Vinylethern gefunden worden war [75].

Die substituierten cyclischen Vinylsulfide 19, 21, 23 (siehe Schema 8) ergaben mit der Zn-Methode die anellierten Dichlorcyclobutanone 20 (50%), 22 (30% [38]:60%)) und 24 (30%) in mässigen Ausbeuten. Mit der NEt_3 -Methode lieferte 21 nach GC und IR nur Spuren von 24.

Schema 8

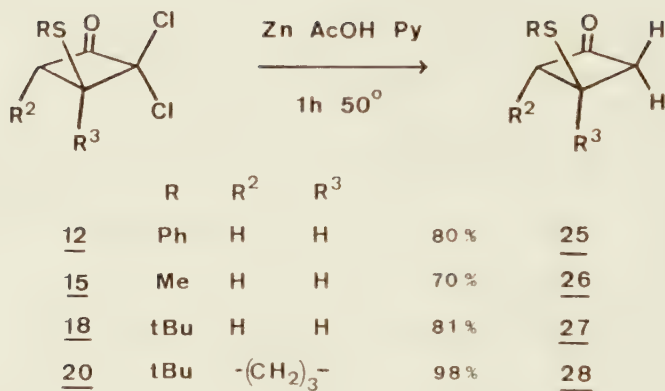


2.1.2. Reduktion der Dichlorcyclobutanone

Die 3-thiosubstituierten 2,2-Dichlorcyclobutanone 12, 15, 18 und 20 wurden mit Zn(Cu) in AcOH/Pyridin (2:1) während 1 h bei 50° in guten Ausbeuten zu den entsprechenden 3-thiosubstituierten Cyclobutanonen (siehe Schema 9) 25 (81%), 26 (70%), 27 (81%) und 28 (98%) reduziert. Im IR-Spektrum lagen die Vierringcarbonylbanden bei 1790 cm⁻¹ und damit um 25 cm⁻¹ tiefer als die ihrer α,α-Dichlor-Vorläufer.

Die Regioselektivität der Dichlorketenaddition liess sich aus der in den ¹³C-NMR-Spektren der reduzierten Cyclobutanone 25 - 28 zum Ausdruck kommenden Symmetrie leicht ablesen. Für die Vierring-C-Atome wurde in jedem Fall nur drei Signale gefunden, wobei jeweils nur ein Triplett zwischen 54-57 ppm für die beiden CH₂ mit doppelter Intensität auftrat. Dies ist nur möglich, wenn der S-Rest in 3-Stellung sitzt, womit die C-Atome α zur Carbonylgruppe enantiotop werden (Symmetrieebene) und deshalb identische chemische Verschiebungen aufweisen. Hätte die Addition von Dichlor-

Schema 9



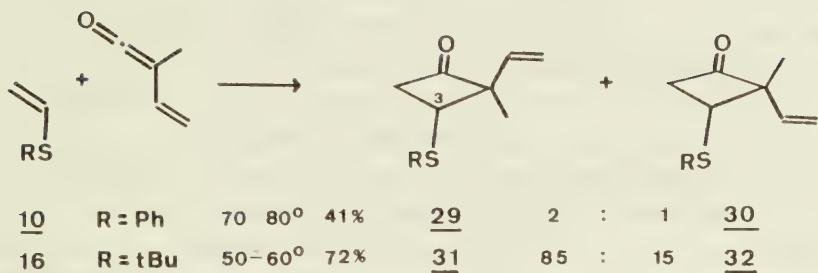
keten an Phenylvinylsulfid (10) ein Regioisomerengemisch ergeben, so wäre nach reduktiver Entfernung der Chloratome nebst 25 auch das bekannte 2-Phenylthiocyclobutanon [50] entstanden, dessen von 25 deutlich verschiedenen IR- und ¹H-NMR-Absorbtionen nicht vorhanden waren.

Die Dichlorketenaddition an Vinylsulfide weist somit eine gleich hohe Regio-selektivität auf wie Ketenadditionen an Vinylether.

2.2. Methylvinylketenadditionen

Das aus Tiglinsäurechlorid und NEt₃ in situ generierte Methylvinylketen erwies sich als weniger reaktiv als das mit der gleichen Methode generierte Dichlorketen. Konnte bei der Dichlorketenaddition verdünnt in Hexan bei RT mit geringem Überschuss an Vinylsulfid gearbeitet werden, musste Methylvinylketen in den unverdünnten Vinylsulfiden 10 und 16 bei erhöhter Temperatur generiert werden [78], um optimale Ausbeuten zu erreichen (siehe

Schema 10



Schema 10). So ergab t-Butylvinylsulfid (16) bei 50-60° die diastereomeren Methylvinylketenaddukte 31 und 32 zusammen in 72% Ausbeute. Phenylvinylsulfid (10) ergab dagegen 29 und 30 bei 70-80° nur in 41% Ausbeute. Wegen der geringeren Reaktivität von Methylvinylketen macht sich offenbar die schwächere Aktivierung der Doppelbindung durch den Phenyl- im Vergleich zum t-Butylrest in einer niedrigeren Ausbeute bemerkbar.

Die diastereomeren Addukte wurden in unterschiedlichem Ausmass gebildet und liessen sich mit Flüssigchromatographie trennen.

29 - 32 zeigten im IR-Spektrum für Vierringcarbonyle charakteristische Banden bei 1785 cm⁻¹. Die relativen Konfigurationen wurden auf der Basis von Differenz-NOE-Spektren der Sulfoxide 44 - 47 zugeordnet (siehe nächster Abschnitt). Doch gaben die ¹H-NMR-Spektren bereits Hinweise für die in Schema 10 angegebenen Strukturen. Die Hauptisomeren 29 und 31 zeigten für H-C(3) ein um 0,2 ppm nach tieferem Feld verschobenes Signal, was mit einem Anisotropieeffekt der cis-ständigen Vinylgruppe erklärt werden kann und im Falle von 3-Ethoxy-2-methyl-2-vinylcyclobutanonen als Argument für die relativen Konfigurationen benützt worden war [9].

Die cis- und trans-³J_{H,H}-Kopplungen der H-Atome am Ring wiesen zu geringe Unterschiede auf, um - wie in anderen Cyclobutanonen [79] - für die Ermittlung der relativen Lage der Substituenten verwendet werden zu können.

2.3. Oxidation der Sulfide

Die Oxidation der hier bearbeiteten 3-Thiocyclobutanone stellt aus folgenden Gründen besondere Anforderungen an ein Oxidationsmittel:

- Cyclobutanone gehen wegen ihrer Ringspannung ungewöhnlich leicht eine Baeyer-Villiger-Oxidation ein [80].
- Um Sulfoxide zu erhalten sollte keine Überoxidation zum Sulfon stattfinden.

Um beides zu vermeiden, d. h. um maximale Selektivität zu erreichen, sollte die Oxidation des S-Atoms bei möglichst tiefen Temperaturen ablaufen können. Von den diversen Reagenzien, die zur Oxidation von Sulfiden zur Verfügung stehen [81], erachteten wir für unsere Zwecke²⁾ m-Chlorperbenzoesäure (mCPBS) als am geeignetsten. Sie reagiert bei tiefen Temperaturen gut mit Sulfiden, womit ein Überschuss und damit die Gefahr einer Überoxidation vermieden werden kann [82, 56].

Sulfide lassen sich auch mit Ozon bei tiefen Temperaturen oxidieren, wobei zuerst das Sulfoxid und danach das Sulfon gebildet wird [83]. Eine genaue Dosierung von Ozon erfordert aber einen grösseren experimentellen Aufwand [84] als bei mCPBS. Zudem sind in der Literatur widersprüchliche Angaben zur benötigten Anzahl Moläquiv. Ozon zu finden [85].

Bei der Herstellung der Sulfoxide konnte in allen Fällen durch Zugabe der mCPBS bei -50° bis -40° und langsames Erwärmen auf Raumtemperatur eine weitere Oxidation von bereits gebildetem Sulfoxid zum Sulfon (bei unvollständigem Umsatz des Sulfids) vermieden werden. Sofern nicht mehr als 2 Moläquiv. mCPBS eingesetzt wurden, konnte auch keine Baeyer-Villiger-Oxidation des Cyclobutanons zum Butanolid festgestellt werden. Alle Oxidationsprodukte liessen sich analytisch mit Dünnschicht- und präparativ mit

²⁾ Die Instabilität gewisser Sulfoxide und ihre vorteilhaftere Elimination ohne Aufarbeitung legten den Verzicht auf eine Oxidation in $H_2O/Alkohol$ mit $NaIO_4$ nahe.

Flüssigchromatographie trennen und durch Kristallisation weiter reinigen. Sulfoxide und Sulfone unterschieden sich im IR-Spektrum deutlich. Sulfiyl-Banden sind ähnlich intensiv wie Carbonyl-Banden. Im Falle der Sulfoxide lagen sie zwischen $1015\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ ([86]: $1020\text{--}1050$). Die Sulfone wiesen zwei Banden auf, die eine zwischen $1150\text{--}1185\text{ cm}^{-1}$ ([86]: $1110\text{--}1170$), die andere zwischen $1300\text{--}1310\text{ cm}^{-1}$ ([86]: $1290\text{--}1370$).

Einige Sulfoxide erwiesen sich unter bestimmten Bedingungen als instabil. Das Sulfoxid von 3-Methylthiocyclobutanon (26) war in H_2O löslich. Wurde das Sulfid 26 mit Ozon oxidiert, so zersetzte sich das entstandene Sulfoxid 37 bei RT nach Entfernen des Lösungsmittels.

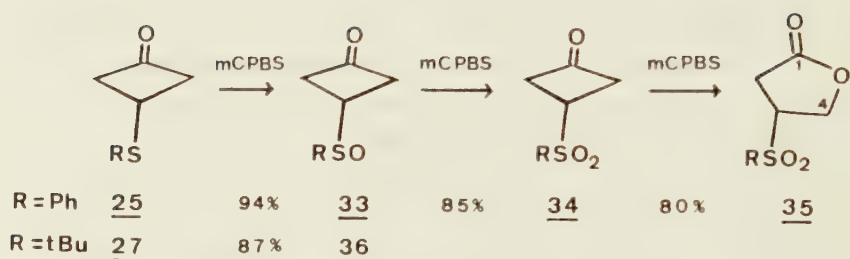
Die Sulfoxide der nicht anellierten 2,2-Dichlor-3-thiocyclobutanone 12, 15 und 18, sowie die mit einem sechsgliedrigen Ring anellierten α,α -Dichlorcyclobutanone 22 und 24 waren im Kontakt mit wäss. NaHCO_3 nicht stabil und neigten bereits unterhalb RT zur Elimination, so dass sie sich - ausser demjenigen von 18 - nicht isolieren liessen. Sie wurden daher gleich im Rohgemisch zur Elimination gebracht (siehe Herstellung der 4,4-Dichlorcyclobutenone).

2.3.1. Oxidation der 3-Thiocyclobutanone 25 und 27

3-Phenylthiocyclobutanon (25) und 3-t-Butylthiocyclobutanon (27) liessen sich durch die einleitend erwähnte Verfahrensweise mit mCPBS zum Sulfoxid 33 (94%) bzw. 36 (87%) umsetzen (siehe Schema 11).

An 25 wurde die Reaktion mit mehr als einem Moläquiv. mCPBS untersucht. Mit zwei Moläquivalenten ergab 25 nur das Sulfon 34 (85%), das ein sehr ähnliches IR- und ^1H -NMR-Spektrum wie die bekannte analoge ($\text{R}=\text{pTol}$) Sulfonylverbindung [87] aufwies. Mit drei Moläquiv. trat ausserdem am Vier-ring des Sulfons 34 eine Baeyer-Villiger-Oxidation zum Butanolid 35 (80%) ein. Beide Verbindungen zeigten die für ein Sulfon charakteristischen IR-Banden, hingegen lag die Carbonylbande des Fünfringlactons 35 mit 15 cm^{-1} - wie erwartet - deutlich tiefer als diejenige des Vierringketons 34. Im

Schema 11



¹H-NMR-Spektrum gab sich das Butanolid 35 durch zwei Dublette für H₂-C(4) bei 4,75 (J=12 u. 6) und 4,50 ppm (J=12 u. 9 Hz) zu erkennen, wie sie bei keinem der hier bearbeiteten Cyclobutanone gefunden worden waren.

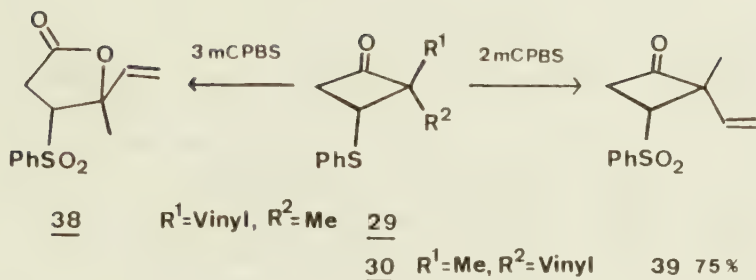
2.3.2. Oxidation der 2-Methyl-3-thio-2-vinylcyclobutanone 29 - 32

Diese Verbindungen enthalten neben Schwefel und dem Cyclobutanonring eine dritte mCPBS empfindliche Gruppe, die Doppelbindung der Seitenkette. Da die beiden α-Stellungen ungleich substituiert sind, geht auch die Symmetrieebene im Molekül verloren, womit bei der Oxidation diastereoisomere Sulfoxide gebildet werden können.

Die Chemoselektivität wurde an den beiden 3-Phenylthiocyclobutanonen 29 und 30 getestet (siehe Schema 12). 30 ergab mit 2 Moläquiv. mCPBS das Sulfon 39 (75 %) und 29 mit 3 Moläquiv. das Butanolid 38 (86%), wobei die Doppelbindung nicht epoxidiert wurde. Somit gelten für die Reaktion von 2-Methyl-3-thio-2-vinylcyclobutanone mit mCPBS die gleiche Abstufungen in der Empfindlichkeit der oxidierbaren Gruppen wie sie für die Sulfide im vorangehenden Abschnitt gefunden wurden.

Sulfide, die aus der Addition von Methylvinylketen an Phenyl- und t-Butylvinylsulfide erhalten wurden, ergaben mit 1 Moläquiv. mCPBS für diastereo-

Schema 12



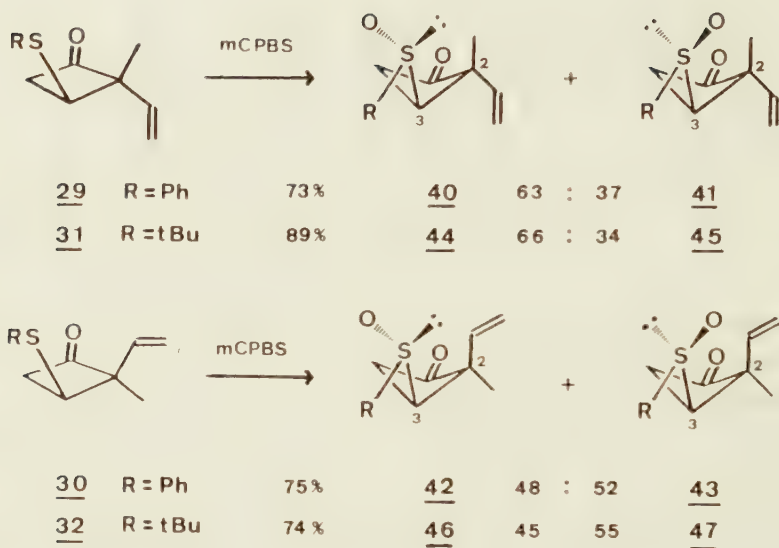
mere Sulfide unterschiedliche Verhältnisse an diastereomeren Sulfoxiden (siehe Schema 13).

Nach dem Entfernen der m-Chlorbenzoesäure wurden die in Schema 13 angegebenen Diastereomerenverhältnisse an freistehenden Signalen im ¹H-NMR-Spektrum der Rohgemische bestimmt. Die Hauptprodukte 29 und 31 aus der Methylvinylketenaddition lieferten die diastereomeren Sulfoxide³⁾ im Verhältnis von 2:3, während sie bei den Nebenisomeren 30 und 32 aus der Ketenaddition in einem Verhältnis von nahezu 1:1 gebildet wurden.

Diese Verhältnisse werden durch die unterschiedlichen Reste (R=tBu od. Ph) kaum beeinflusst. Alle Sulfoxide in Schema 13 wurden mit Flüssigchromatographie getrennt.

³⁾ In dieser Arbeit ist die Konfiguration der S-O-Gruppe durch einen einfachen Keil der S-O-Bindung angedeutet. Diese Darstellung soll keine Aussage über Bindungsstärke oder Bindungsordnung bedeuten (siehe hierzu [88]).

Schema 13



2.3.3. Die relativen Konfigurationen der 2-Methyl-3-sulfinyl-2-vinylcyclobutanone **40** - **47**

Die relativen Konfigurationen der stereogenen Zentren C(2) u. C(3) der t-Butylsulfoxide **44**, **45**, **46**, **47** wurden an Hand ihrer Differenz-NOE-Spektren ermittelt. Die aus dem Sulfid **31** erhaltenen Sulfoxide **44** und **45** zeigten einen rund 6 mal kleineren NOE zwischen H-C(3) und H₃C-C(2) als die Sulfoxide **46** und **47** aus dem Nebenisomeren Sulfid **32** (siehe Tab. 2). Dieser deutliche Unterschied kann nur dadurch zustande kommen, dass H-C(3) und die Methylgruppe in **44** und **45** auf verschiedenen, in **46** und **47** jedoch auf der gleichen Seite des Vierrings liegen. Die Sulfoxide **44** und **45**, und damit auch das Sulfid **31** (siehe Methylvinylketenadditionen), haben demnach die cis- und die Sulfoxide **46** und **47** und damit auch das Sulfid **32** die trans Anordnung der CH₃-Gruppe und des S-Substituenten.

Tabelle 2

NOE's der t-Butylsulfinyle 44, 45, 46 und 47
(Intensitäten in % der H₃C-C(2))

Sulfide	Sulf - oxide	H-C(3)	H-C(4) tieffeld	H-C(4) hochfeld	
<u>31</u>	<u>44</u>	0,99	1,97	0	trans
	<u>45</u>	0,78	1,88	0	
<u>32</u>	<u>46</u>	5,73	0,30	0	cis
	<u>47</u>	5,18	0,30	0	

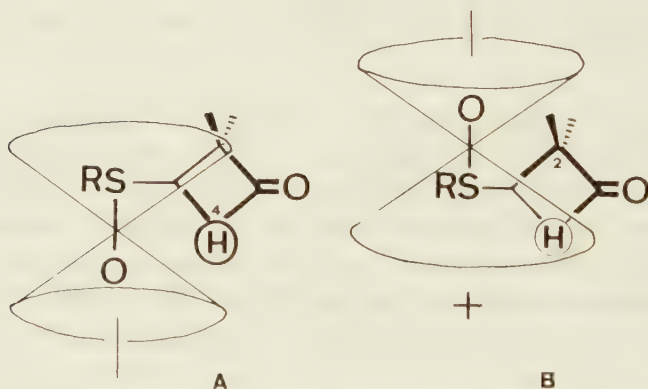
Die Sulfoxide 44 und 45 weisen aber zwischen der Methylgruppe und einem transannularen H-C(4) einen signifikant grösseren NOE auf als zum transständigen vicinalen H-C(3). Messungen an Dreiding-Modellen ergaben, dass ein kürzerer Abstand (grösserer NOE) zum transannularen Wasserstoff nur bei gefaltetem Cyclobutanonring⁴⁾ und pseudodiaxialer Lage von H-C(4) und der CH₃-Gruppe möglich ist. Damit ist auch die bevorzugte pseudoaequatoriale Lage des t-Butylsulfinylrestes belegt, wie sie in Schema 13 dargestellt ist.

Die Tatsache, dass der transannulare NOE in 44 und 45 doppelt so gross ist wie zum vicinalen H-C(3), bestätigt zum einen die relative Konfiguration an C(2)/C(3), zum andern ermöglicht er - in Kombination mit den chemischen Verschiebungen - eine Zuordnung der relativen Konfigurationen am S-Atom,

4) Eine eingehende Analyse der ³J_{H,H}-Kopplungen an diversen Cyclobutanonen [89] ergab Hinweise für die gefaltete Struktur des Cyclobutanonrings, die später in mehreren Röntgenstrukturanalysen bestätigt wurden [90].

dem dritten stereogenen Zentrum. Dasjenige H-C(4) in 44 und 45, das aufgrund des NOE cis zur Methyl- und der Sulfinylgruppe liegt, unterscheidet sich vom andern in seiner chemischen Verschiebungen um 0,8 ppm. Diese grosse Differenz kann nur durch die relative Lage des O-Atoms am S-Substituenten wegen des Anisotropieeffekts der S-O-Bindung zustande kommen. Entsprechend diesem Anisotropieeffekt (siehe Schema 14) verschiebt ein Sulfoxid, dessen O-Atom auf der Seite von H-C(4) liegt (A in Schema 14), die Resonanzfrequenz des cis ständigen H-C(4) zu tieferem Feld. Befindet sich das Sulfinyl-O-Atom jedoch auf die Seite von C(2) (B in

Schema 14



Schema 14), so fällt einerseits wegen dem nun grösseren Abstand zu H-C(4) die Verschiebung geringer aus und andererseits wechselt die Verschiebungsrichtung hin zu höherem Feld, da H_{cis} -C(4) nun im Anisotropiebereich mit entgegengesetztem Vorzeichen liegt.

Solche Effekte wurden auch schon an anderen nicht völlig starren Systemen beobachtet [91]. In den hier vorliegenden Fällen machen sie sich nicht nur qualitativ in den gemessenen chemischen Verschiebungen bemerkbar, sondern lassen sich auch für das entscheidende Proton H-C(4) cis zur t-Butylsulfinylgruppe durch eine quantitative Berechnung bestätigen. Eine solche

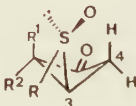
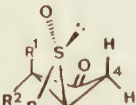
Berechnung wurde bereits erfolgreich auf ein durch Röntgenstrukturanalyse gesichertes starres System angewendet [92]. Sie basiert auf einer Analogie der Anisotropie der S-O Bindung mit derjenigen einer $C\equiv C$ -Bindung und ergibt die Differenz der chemischen Verschiebung der H-Atome des Sulfoxids ($\Delta\delta_{\text{ber.}}$ in Tab. 3) bezogen auf das Sulfid als Funktion von Abstand (r in Tab. 3) und Winkel (θ in Tab. 3) zur Mitte der S-O Bindung.

Zur Berechnung der chemischen Verschiebungsdifferenzen der Sulfoxide 44, 45, 46, und 47 gegenüber ihren Sulfiden 31 und 32 nach [92] wurde die durch NOE begründete pseudoaequatoriale Lage des S-Atoms zugrunde gelegt. Zudem wurde angenommen, dass der sperrige t-Butylrest am S-Atom eine freie Rotation um die S-C(3)-Bindung verhindert und sich stark bevorzugt in der sterisch anspruchlosesten Lage wie in Schema 15 gezeigt aufhält. Ausgehend von diesen Annahmen wurden für alle H-Atome auf der gleichen Seite des Vierrings wie der Sulfinylrest, insbesondere für das entscheidende cis-ständige H-C(4), eine sehr gute Übereinstimmung in Betrag und Vorzeichen der beobachteten mit den berechneten Werten gefunden (siehe Tabelle 3). Für alle andern H-Atome im Molekül, die auf der vom Sulfinylrest abgewandten Seite des Vierrings liegen, wurde keine Übereinstimmung mit den berechneten Werten festgestellt. Diese auf eine cis-Lage zum Sulfoxid limitierte Übereinstimmung mit den berechneten Werten ist vermutlich auf einen gewissen Abschirmeffekt durch den Ring, verbunden mit einem Ueberhandnehmen des starken Anisotropieeffekts der Carbonylgruppe bei zunehmendem Abstand vom Sulfoxid, zurückzuführen. Die Übereinstimmung der berechneten und gemessenen chemischen Verschiebungen für $H_{\text{cis}}\text{-C(4)}$, scheint auch die für die Berechnung angenommene bevorzugte Lage der t-Butylgruppe zu bestätigen.

Da für alle t-Butylsulfinyle 44, 45, 46, und 47 aus den NOE-Messungen hervor geht, dass nur dasjenige H-C(4), das auch auf die erwarteten Anisotropieeffekte einer S-O Bindung empfindlich ist, cis zur Methygruppe und zum Sulfoxid steht, sind die relativen Konfigurationen aller drei stereogenen Zentren in den t-Butylsulfoxiden 44, 45, 46 und 47 als gesichert zu betrachten. Ihre Strukturen sind mit den chemischen Verschiebungen und NOE's in Schema 15 zusammengestellt.

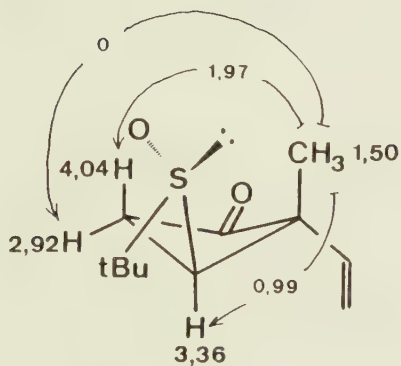
Tabelle 3

Nach [92] berechnete ($\Delta\delta_{\text{ber.}}$) und gemessene ($\Delta\delta_{\text{gem.}}$) chemische Verschiebungsdifferenzen (Annahmen und verwendete Parameter siehe Text)

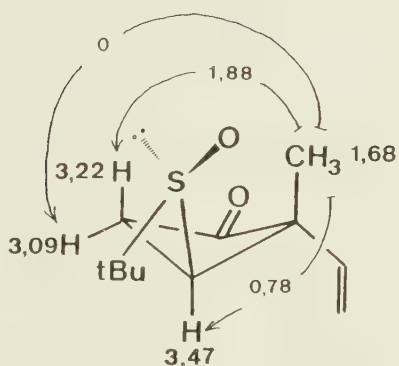
	$H_{\text{cis C(4)}}$	$H_{\text{tr C(4)}}$	$H\text{-C(3)}$	$R^1 = \text{Me}$	$R^2 = \text{Me}$	
	$r [\text{\AA}]$	2,5	3,3	3,2	3,5	4,6
	θ	75°	85°	45°	70°	30°
	$\frac{1 - 3\cos^2\theta}{3r^3}$	0,019	0,009	-0,0062	0,005	-0,004
	$\Delta\delta_{\text{ber.}}$	-0,64	-0,29	0,20	-0,16	0,14
	$\Delta\delta_{\text{gem.}}$ <u>44</u>	-0,58	0,18	0,10	-0,18	
	<u>46</u>	-0,64	0,15	0,14		-0,03
		$r [\text{\AA}]$	2,9	3,9	3,2	2,6
θ		45°	70°	45°	80°	85°
$\frac{1 - 3\cos^2\theta}{3r^3}$		-0,0068	0,0046	-0,0062	0,017	0,007
$\Delta\delta_{\text{ber.}}$		0,22	-0,15	0,20	-0,55	-0,24
$\Delta\delta_{\text{gem.}}$ <u>45</u>		0,24	0,07	0	-0,36	
<u>47</u>		0,19	0,10	0	-	-0,07

Die Strukturen der Phenylsulfoxide 40, 41, 42 und 43 lassen sich wegen diverser Übereinstimmungen mit den entsprechenden t-Butylsulfoxiden von diesen ableiten. So werden die Diastereomeren 40 und 41 resp. 42 und 43 in

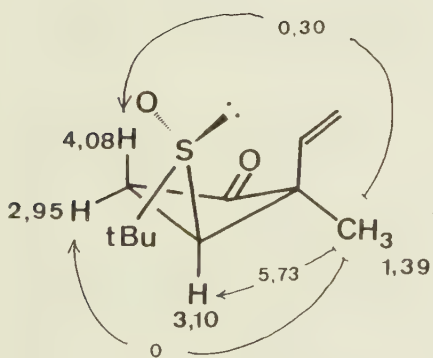
Schema 15



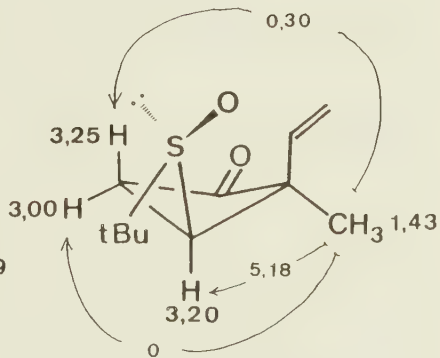
44



45



46



47

nahezu gleichen Verhältnissen wie die t-Butylsulfoxide gebildet (siehe Schema 13) und weisen nebst gleicher Elutionsreihenfolge auch in ihren ^1H -NMR-Spektren eine grosse Uebereinstimmung mit den entsprechenden t-Butylsulfoxiden auf (siehe Tabelle 4). Zudem erweist sich auf der Basis

Tabelle 4

^1H -NMR-Daten der Sulfoxide 40 - 47: δ [ppm] und $^3J_{\text{HH}}$ [Hz]

	Phenylsulfoxide				t Butylsulfoxide			
	<u>40</u>	<u>41</u>	<u>42</u>	<u>43</u>	<u>44</u>	<u>45</u>	<u>46</u>	<u>47</u>
$\text{H}_{\text{cis}}\text{C}(4)$	3,98	3,09	4,02	3,11	4,04	3,22	4,08	3,25
$J_{\text{HH}}\text{trans}$	7,3	8,0	7,3	8,3	8,1	8,8	8,1	
$\text{H}_{\text{trans}}\text{C}(4)$	2,85	2,82	2,93	2,78	2,92	3,03	2,95	3,00
$J_{\text{HH}}\text{cis}$	8,9	9,4	8,7	8,8	9,0	9,1	8,7	
$\text{H}-\text{C}(3)$	3,30	3,57	3,14	3,36	3,36	3,47	3,10	3,20
$\text{H}_3\text{CC}(2)$	1,64	1,73	1,39	1,46	1,50	1,68	1,39	1,43

der bereits zugeordneten relativen Konfigurationen der t-Butylsulfoxide, dass die chemische Verschiebung der Methylgruppe an C(2) ebenfalls die Relation aller drei stereogenen Zentren reflektiert: Die Singlette der Methylgruppen, denen die cis-Stellung zum Sulfoxid zugeordnet wurde, liegen bei tieferem Feld als diejenigen der trans-ständigen Methylgruppen. Von den beiden cis- wie von den beiden trans-ständigen Methylgruppen liegt jeweils diejenige, bei der das O-Atom am S-Substituenten auf die Seite der Methylgruppe liegt (kürzere Distanz) bei tieferem Feld. (vergl. Schema 15). Eine auf dieser Basis getroffene Zuordnung der relativen Konfigurationen der Phenylsulfoxide führt zum selben Resultat (siehe Schema 13) wie alle anderen Analogieschlüsse.

Die so abgeleiteten Strukturen lassen eine weitere Regelmässigkeit erkennen. So sind alle trans Kopplungen nur geringfügig kleiner (siehe Tabelle 4) als die cis Kopplungen. Die Unterschiede sind zwar zu gering, um die relativen Konfigurationen an C(2) und C(3) ableiten zu können, sie beweisen aber eine weitgehende Uebereinstimmung im gemeinsamen Cyclobutanon-Grundgerüst, sowie (zusätzlich zum NOE) dessen gefaltete Struktur. Ein flacher Vierring ergäbe nämlich für cis-Wasserstoffe einen Winkel von 0° und damit nach Karplus [89] eine merklich grössere Kopplungskonstante als trans-ständige, mit einem Winkel von ca. 130° .

Die als gesichert zu betrachtenden relativen Konfigurationen aller stereogenen Zentren der Sulfoxide 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 39 erlauben nun, nach einer Erklärung der Diastereomerenverhältnisse bei der Oxidation des S-Atoms zu suchen. Unter der Annahme einer bevorzugten Lage des Restes R am Schwefel mit maximaler Entfernung vom Ring (wie bereits für die Berechnung der chemischen Verschiebungsdifferenzen der Sulfoxide angenommen), wären die freien Elektronenpaare am S-Atom wegen des substituierten C(2) nicht in gleicher Weise zugänglich. Sterische Gründe könnten zwar die Verhältnisse der Sulfoxide, wie sie aus den Sulfiden 31 und 29 (siehe Schema 13) gefunden wurden, erklären. Die Seite der cis-ständigen H₃C-C(2) wäre entsprechend dieser Annahme für einen Angriff an die mCPBS ungünstiger, was die überwiegende Bildung der Diastomeren 44, 40 erklären würde. Die Verhältnisse, wie sie aus den Sulfiden 32 und 30 erhalten wurden, wo sich die Vinylgruppe in cis Stellung zum S-Atom befindet, sind aber mit diesem Argument unzureichend erklärt. Die Vinylgruppe ist wohl kleiner als die Methylgruppe, jedoch sicher grösser als das H-Atom am gegenüberliegenden C(4), so dass zwar im geringeren Mass, aber immer noch bevorzugt das S-Atom von der unsubstituierten Seite des Vierrings her oxidiert werden sollte. Gefunden wurde aber eine schwach gegenläufige Tendenz, d.h. eine geringe Bevorzugung von der Seite der Vinylgruppe. Dass sich die Verhältnisse mit diesen Betrachtungen nicht erfassen lassen, zeigt auch die Tatsache, dass die Diastereomerenverhältnisse kaum vom Rest R am S-Substituenten abhängen. Vermutlich sind es nicht allein sterische

Gründe, die einen Einfluss ausüben. Zur gleichen Feststellung gelangten Autoren im Falle einer stereoselektiv verlaufenen Oxidation von geminalen Disulfiden [93]. Sie postulierten stereo-elektronische Einflüsse.

Die hohe Diastereoselektivität (>90%) bei der Oxidation von 3-t-Butylthio-2,2-dichlorcyclobutanon (18) deutet ebenfalls auf einen elektronischen Einfluss hin. Es wird nur jenes Diastereomere gebildet, bei dem das O-Atom auf die unsubstituierte Seite von C(4) orientiert ist, (siehe nächster Abschnitt); was mit rein sterischen Argumenten nicht erklärt werden kann. Warum sollten die gleich grossen oder gar kleineren Chloratome eine viel grössere Selektivität ergeben?

2.3.4. Oxidation der 2,2-Dichlor-3-thiocyclobutanone 12, 15 und 18

Die Sulfoxide von 3-Phenylthio- (12), 3-Methylthio- (15) und 3-t-Butylthio-2,2-dichlorcyclobutanon (18) erwiesen sich als instabile Verbindungen. Nach der Oxidation dieser Sulfide mit 1 Moläquiv. mCPBS zeigten die Rohprodukte im ¹H-NMR im Falle von 12 und 15 bereits bei Temperaturen um 0° die Bildung von 4,4-Dichlorcyclobutenon (52), das t-Butylsulfoxid 50 brauchte dazu bei RT einige Tage. Beim Versuch, die gebildete 3-Chlorbenzoesäure mit ges. NaHCO₃ zu entfernen, wurden die Sulfoxide und bereits gebildetes 52 unter Braunfärbung der wässrigen Phase zersetzt. 52 war zwar im Kontakt mit 0,1 m Boraxlösung in der organischen Phase stabil, nicht aber die Sulfoxide. Auch mit Ozon bei -60 bis -70 ° aus 15 hergestelltes Sulfoxid zeigte nach Erwärmen auf RT im ¹H-NMR bereits die Bildung von 4,4-Dichlorcyclobutenon (52) im Umfang von 10-20%. Wegen ihrer Instabilität wurde auf weitere Versuche zur Isolierung der Sulfoxide von 12 und 15 verzichtet, da dies für die Herstellung von 4,4-Dichlorcyclobutenon (52) auch nicht erforderlich ist. Lediglich im Falle des t-Butylsulfids 18 konnte das Sulfoxid nach Extrahieren der 3-Chlorbenzoesäure mit 0,1 m Boraxlösung in 40-60% Ausbeute isoliert werden. Von den beiden möglichen diastereomeren Sulfoxiden wurde nur eines

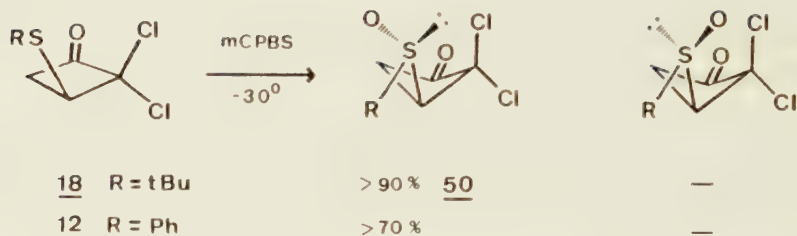
isoliert. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigte dieses für ein H-Atom α zur Carbonylgruppe gegenüber dem Sulfid 18 eine Verschiebung von 0,61 ppm zu tieferem Feld. In Analogie zu den 3-t-Butylsulfinyl-2-methyl-2-vinylcyclobutanonen (siehe vorangehender Abschnitt) wurde diesem Sulfoxid die für 50 in Schema 16 angegebene relative Konfiguration zugeordnet. Dies lässt jedoch noch keine Schlussfolgerung über die Diastereoselektivität der Oxidation zu, da die Möglichkeit besteht, dass das andere Diastereomere beim Aufarbeiten schneller zerstört wurde und deswegen im Produkt nicht erhalten werden konnte.

2.3.5. Diastereoselektivität der Oxidation der 2,2-Dichlor-3-thiocyclobutanone 12 und 15

Um Hinweise über die Natur des Einflusses der beiden Substituenten an C(2) auf die Diastereoselektivität der Oxidation zu erhalten, war es von Interesse, das Verhältnis der diastereomeren Sulfoxide zu ermitteln und mit demjenigen der 2-Methyl-3-sulfinyl-2-vinylcyclobutanone 40 - 43 und 44 - 47 im vorangehenden Abschnitt zu vergleichen.

Zu diesem Zweck wurde 12 und 18 wie üblich bei -40 bis -50° in CDCl_3 oxidiert und die Reaktionsgemische unterhalb 0° im ^1H -NMR analysiert (siehe Schema 16). Im Falle des t-Butylsulfids 18 wurden nur die Signale des isolierten Sulfoxids 50 gefunden. Dies bedeutet eine Diastereoselektivität, die mit Sicherheit über 90% und somit deutlich über derjenigen der 2-Methyl-2-vinylanaloga 40 - 47 liegt. Auch bei der Phenylthioverbindung 12 liess sich nur ein diastereomeres Sulfoxid feststellen. Da aber nebst wenig Edukt auch bereits Elimination zum 4,4-Dichlorcyclobutenon festgestellt wurde, konnte eine Diastereoselektivität grösser als 70% nicht mehr mit genügender Sicherheit belegt werden.

Schema 16



2.4. Herstellung von Cyclobutenonen durch Eliminationen von Sulfoxiden

2.4.1. Elimination von 3-Sulfinylcyclobutanonen zu Cyclobutenon

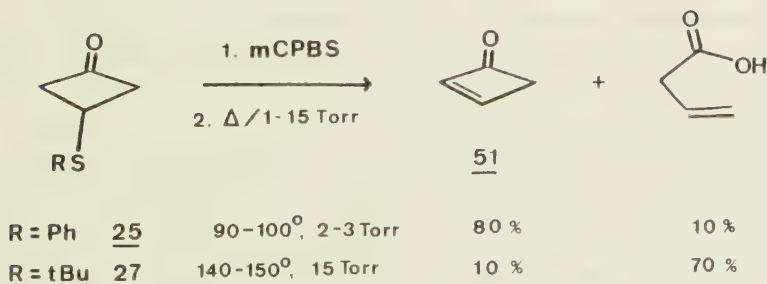
Wie unter B. 2.1.3. zusammengefasst, ist die einzige bekannte Synthese des unsubstituierten Cyclobutenons [35] recht aufwendig. Mit den durch Addition von Dichlorketen an Vinylsulfide und Reduktion der Chloratome leicht zugänglichen 3-Sulfinylcyclobutanonen 33, 36, 37 (siehe vorangehende Abschnitte) konnte eine Synthese angestrebt werden, die von sehr viel billigeren Ausgangsmaterialien auf einfachere Art und mit weniger Synthesestufen zum Cyclobutenon (51) führt. In diesem Abschnitt sind die Resultate der oxidativen Elimination des S-Substituenten zum Cyclobutenon (51) beschrieben. Es wurde ein rein thermisches, sowie ein in Lösung durch Base beschleunigtes Eliminationsverfahren erarbeitet. Zur Ermittlung geeigneter Eliminationsbedingungen wurde 3-Phenylsulfinylcyclobutanon (33) bevorzugt eingesetzt.

2.4.1.1. Thermische Eliminationen

Erwärmen einer Lösung von 33 in Tetrachlorethan von RT bis 120° im FT-IR-Spektrometer zeigte keine Änderung der Intensität der Carbonylbande bis 90°. Im ¹H-NMR liess eine Lösung von 33 in deuteriertem Nitrobenzol während 30 Min. bei 90° kein Cyclobutenon dafür aber Vinyllessigsäure erkennen. Dies deutet darauf hin, dass eine Elimination stattgefunden hat, das gebildete Cyclobutenon jedoch schnell - vermutlich via Vinylketen mit H₂O aus der Disproportionierung der Sulfensäure (siehe B. 2.3.1.) weiter reagierte. Eine übliche rein thermische Elimination in Lösung [56] stellt somit eine zu grosse Belastung dar und ist daher ungeeignet zur Herstellung von Cyclobutenon (51).

Diese Feststellung kann aber nicht auf jegliche thermische Elimination des Sulfoxids 33 ausgedehnt werden, denn es besteht die Möglichkeit, das Cyclobutenon unmittelbar bei seiner Bildung aus der heissen Zone zu entfernen, bevor es weiter reagiert. Um dies zu erreichen wurde das Sulfoxid 33 als Festkörper unter einem reduzierten Druck von ca. 1 Torr auf die in Schema 17 angegebene Eliminationstemperatur erwärmt. Dabei war es nicht nötig, die bei der mCPBS-Oxidation gebildete 3-Chlorbenzoesäure abzutrennen, was die oxidative Elimination der Sulfide 25, und 27 (siehe Schema 17) in einem Eintopfverfahren ermöglichte.

Schema 17



Die Vermutung, die sich aus den FT-IR Messungen ergab, dass das Sulfoxid 33 ($R=Ph$) unterhalb 90° nicht eliminiert, wurde bestätigt. Die β -Stellung des Sulfinylrestes im Cyclobutanon, die eine Abspaltung eines aciden Protons α zur Carbonylgruppe erlaubt, begünstigt demnach die Elimination nicht, wie in Analogie zu einem bekannten acyclischen Fall vielleicht hätte erwartet werden können [64]. Der Unterschied dürfte darauf zurückzuführen sein, dass das α -Proton am Cyclobutanonring gemäss Messungen an Dreiding-Modellen 0,6 Å weiter vom O-Atom des Sulfoxids entfernt liegt als im acyclischen Fall.

Für das Sulfoxid 33 ($R=Ph$) konnte aber ein günstiges Verhältnis von Temperatur und Vakuum gefunden werden, so dass die Verweilzeit des gebildeten Cyclobutenons in der heissen Zone zu kurz ist, um im bedeutenden Mass eine thermische Ringöffnung eingehen zu können. Auf diese Weise konnte Cyclobutenon (51) ausgehend von Phenylsulfid 25 in 80% Ausbeute gewonnen werden, wobei nur 10% des abgefangenen Materials nach 1H -NMR aus Vinyllessigsäure bestand (siehe Schema 17). Wurde 51 getrennt vom Lösungsmittel als reine farblose Flüssigkeit abgefangen, so polymerisierte ein guter Teil in kürzester Zeit noch unterhalb RT, was eine bereits bekannte Beobachtung [35] bestätigt.

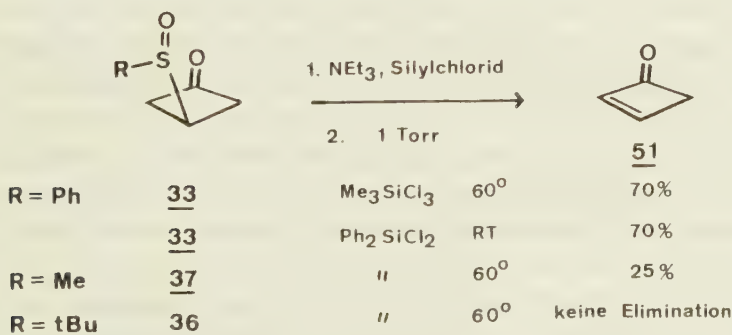
Das gleiche Verfahren erwies sich aber als ungeeignet zur Elimination des Sulfoxids von 27. Es benötigte für die Elimination $140-150^{\circ}$, sublimierte aber bei 80° und einem Druck von 2-3 Torr zusammen mit der 3-Chlorbenzoesäure. Um überhaupt einen Umsatz zu erreichen musste die Sublimation durch einen höheren Druck, z.B. 15 Torr, vermieden werden. Doch unter diesen Bedingungen war die Verweilzeit des Cyclobutenons in der heissen Zone offenbar bereits zu lang, denn als Hauptprodukt (70%) wurde Vinyllessigsäure isoliert.

2.4.1.2. Eliminationen in Gegenwart von Sulfensäurefängern

Im weitem wurde untersucht, ob sich mit bekannten Sulfensäurefängern mildere Eliminationsbedingungen finden lassen. P(OMe)_3 z. B. soll die Sulfensäure zum Thiol reduzieren [58]. Wurde 33 in CDCl_3 mit P(OEt)_3 behandelt, so war im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei RT und nach 30 Min. bei $60-65^\circ$ kein Hinweis auf Cyclobutenon zu finden.

Trimethylsilylchlorid soll Sulfensäure in Anwesenheit von stickstoffhaltigen Basen silylieren [59]. Eine Lösung von 33, Me_3SiCl und NEt_3 in CDCl_3 zeigte im $^1\text{H-NMR}$ deutlich die Bildung von Cyclobutenon (51) (ohne Me_3SiCl bildeten die Basen NEt_3 , Diisopropylethylamin und Chinolin 51 nur in sehr geringerem Umfang). 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) zerstörte 33 bei RT sofort. Optimierte Eliminationsbedingungen für die Sulfoxide 33, 36 und 37 sind in Schema 18 zusammengestellt. Die Elimination wurde in CDCl_3

Schema 18



durchgeführt, um den Reaktionsverlauf im $^1\text{H-NMR}$ verfolgen und optimieren zu können. Die Ausbeute wurde durch Zugabe einer definierten Menge CH_2Cl_2 durch Integration im $^1\text{H-NMR}$ bestimmt. Im Falle der optimalen Ausbeute (siehe Schema 18) wurde das Cyclobutenon (51) zusammen mit dem Lösungsmittel bei RT unter 1 Torr aus dem Reaktionsgemisch abgezogen und

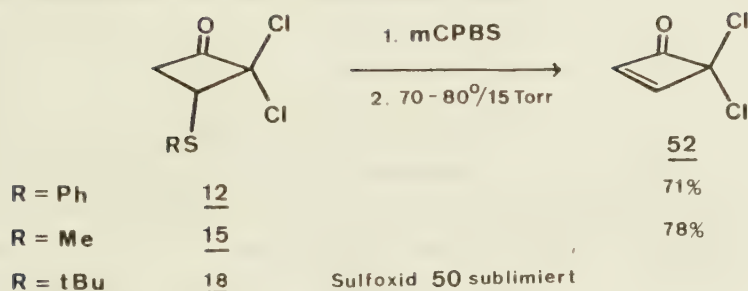
in einer mit flüssig N₂ gekühlten Kühlfalle abgefangen. Das ¹H-NMR der aufgetauten Lösungen zeigte reines Cyclobutenon (51) in unverändertem Verhältnis zum Standard. Für 33 lässt sich mit Silylchloriden und NEt₃ eine Verringerung der Eliminationstemperatur feststellen, in welchem das Cyclobutenon eine ausreichende Überlebenschance hat. Am Beispiel von 37 lässt sich erkennen, dass unter diesen Bedingungen auch Alkylsulfoxide eine geringere Eliminationstemperatur benötigen. Da diese aber für Alkylsulfoxide allgemein höher liegt als für Arylsulfoxide [56], reicht die Verringerung nicht aus, um die Alkylsulfoxide 36 und 37 unterhalb der für das Überleben von Cyclobutenon (51) in Lösung kritischen Temperatur von ca. 60° zu eliminieren.

2.4.2. Herstellung von 4,4-Dichlorcyclobutenon (52)

Da reines unsubstituiertes Cyclobutenon (51) nicht haltbar ist, erweist sich für synthetische Anwendungen das gleich reaktive aber beständigere 4,4-Dichlorcyclobutenon (52) als nützlichere Verbindung. Die Chloratome bewirken zum Beispiel eine grössere *exo*-Selektivität in [4+2]-Cycloadditionen (vergl. D. 5.) und stehen für ein breites Spektrum von Transformationen zur Verfügung. 52 erwies sich nicht polymerisationsanfällig und temperaturempfindlich wie Cyclobutenon (51) selbst (siehe vorangehender Abschnitt und [35]).

Da 2,2-Dichlor-3-sulfinylcyclobutanone bereits bei RT eine Elimination eingehen, erwachsen einer rein thermischen Reaktion keine Probleme, wie bei der Herstellung von 51. So konnten die Sulfide 12 und 15 (siehe Schema 19) mit dem für die oxidative Elimination bereits im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Eintopfverfahren in guten Ausbeuten in 4,4-Dichlorcyclobutenon (52) überführt werden. Nach der üblichen Oxidation der Sulfide wurde das Lösungsmittel ohne Erwärmen abgezogen und der trockene Rückstand, ein farbloser Festkörper, bei 12 Torr auf eine Tempe-

Schema 19

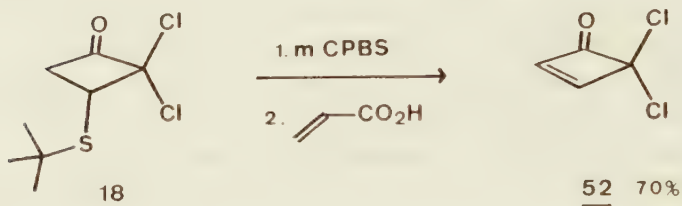


ratur leicht über dem Siedepunkt des 4,4-Dichlorcyclobutenons erwärmt. Ausgehend vom Phenylsulfid 12 wurde so direkt reines 52 abgefangen. Ausgehend vom Methylsulfid 15 war 52 mit verschiedenen Disproportionierungsprodukten der Methansulfensäure [94] (zusammen 13% nach ¹H-NMR [95]) verunreinigt, die aber durch nochmalige Destillation bei 60-70°/15 Torr abgetrennt werden konnten. Das aus t-Butylsulfid 18 entstandene Sulfoxid 50 sublimierte unter diesen Bedingungen unverändert, so dass sich dieses Verfahren für die Elimination nicht eignete. Dieses unterschiedliche Eliminationsverhalten des t-Butylsulfoxids 50 ist wahrscheinlich auf die unübliche Stabilität der t-Butylsulfensäure [53] zurückzuführen, die offenbar schneller an gebildetes 52 addiert als 50 eliminiert. Da reines 50 sowohl als Festkörper als auch in Lösung nach wenigen Tagen bei RT im ¹H-NMR die Bildung von 52 erkennen liess, wurden Sulfensäurefänger bei der Elimination mit 50 eingesetzt.

Analog den bekannten t-Butylsulfensäurefängern Propiolsäureestern und Acrylsäureestern [62] reagierten auch die elektronendefizienten Doppelbindungen in Tetracyanoäthylen, 4-Phenyl-3H-1,2,4-triazolin-3,5-dion und Acrylsäure mit der offenbar im Gleichgewicht vorhandenen t-Butylsulfensäure und bewirkten in einer Lösung von 50 bereits bei RT einen markanten Anstieg des Gehalts an 4,4-Dichlorcyclobutenon (52). Für eine präparative Elimination wurde die billige Acrylsäure verwendet, da sie nach erfolgter

Reaktion einfach durch Extraktion mit 0,1 m Boraxlösung entfernt werden kann. So konnte das t-Butylsulfid 18 (siehe Schema 20) nach üblicher Oxi-

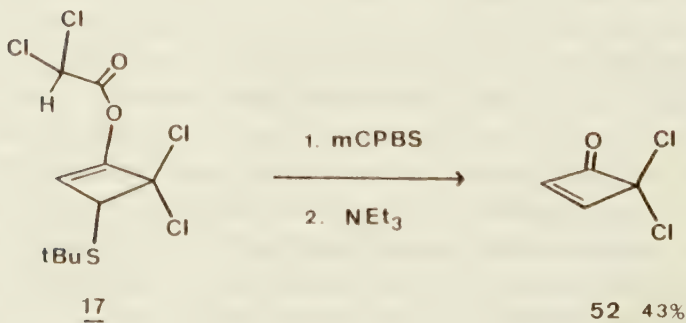
Schema 20



dation mit mCPBS, anschliessender Zugabe eines Überschusses an Acrylsäure zum rohen Reaktionsgemisch nach 2 Tagen bei RT in 70 % Ausbeute (nach Extraktion und Destillation) in 4,4-Dichlorcyclobutenon (52) überführt werden.

Am Beispiel von 17 (siehe Schema 21), dem Rohprodukt aus der Dichlorketenaddition an t-Butylvinylsulfid (16) mit der NEt_3 -Methode, liess sich zeigen, dass das Dichlorcyclobutanon 18 nicht isoliert werden muss. 17 wurde

Schema 21

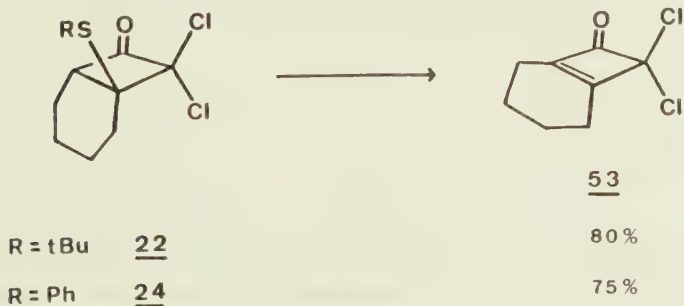


direkt mit 2 Moläquiv. mCPBS behandelt und nach Zugabe von NEt_3 zur Reaktionslösung das Cyclobutenon 52 in 43% Ausbeute isoliert.

2.4.3. Herstellung des anellierten Dichlorcyclobutenons 53

Das mit einem sechsgliedrigen Ring anellierte Dichlorcyclobutenon 53 konnte sowohl aus dem t-Butylthio- wie auch dem Phenylthio-Vorläufer 22 resp. 24 nach Oxidation mit mCPBS bereits bei RT zugänglich gemacht werden (siehe Schema 22).

Schema 22



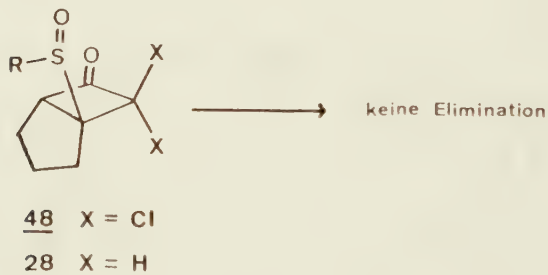
Da im Falle des t-Butylsulfids 22 ein Zerfallsprodukt der t-Butylsulfensäure zusammen mit 53 destillierte, wurde 53 nach Entfernen der 3-Chlorbenzoesäure chromatographisch abgetrennt und nach Destillation in 80% Ausbeute isoliert.

Ausgehend von 24 konnte 53 bei 70-80°/0,01 Torr direkt, wie in den vorangehenden Abschnitten beschrieben, aus dem mCPBS-Oxidationsrückstand heraus destilliert und in 75% Ausbeute als farblose Flüssigkeit

rein isoliert werden. 53 gab sich im UV durch ein Absorptionsmaximum bei $\lambda=223$ nm und im IR bei 1790 (C=O) und 1640 (C=C) cm^{-1} zu erkennen.

Im Gegensatz zu 24 und 22 konnte aus den mit einem fünfgliedrigen Ring anellierten t-Butylsulfinylcyclobutanonen 28 und 48 (Schema 23) kein Cyclobutenon erhalten werden. Auch mit den Sulfensäurefängern $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2/\text{NEt}_3$ und Acrylsäure (vergl. vorangehende Abschnitte) wurde bei 28 und 48 bei RT im ^1H -NMR-Spektrum keine Elimination festgestellt; das Edukt konnte

Schema 23



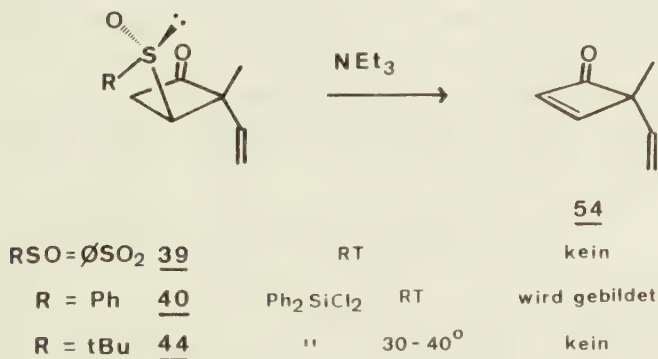
zurückisoliert werden. Unter drastischeren Bedingungen zeigten die Edukte zwar Umsatz, doch war kein Cyclobutenon im IR nachweisbar. Auch nach Erwärmen von 48 auf 130° bei 0,01 Torr (Sdp. von 48) war im destillierten Material nach IR- und ^1H -NMR-Spektrum nur 48 vorhanden.

2.4.4. Eliminationen von 3-Sulfinyl- und 3-Sulfonyl-2-methyl-2-vinylcyclobutanonen

Bei der Herstellung von 4-Methyl-4-vinylcyclobutenon (54) (siehe nächstes Kapitel) wurde festgestellt, dass 54 bereits bei RT eine Ringöffnung eingeht und zu p-Kresol cyclisiert. Eine Herstellung von 54, ausgehend von 3-thiosubstituierten 4-Methyl-4-vinylcyclobutanonen, erfordert daher Eliminationsbedingungen, die bereits unterhalb RT 54 ergibt, wie dies ausgehend von den 3-selensubstituierten Cyclobutanonen 60 resp. 61 der Fall war. Solch milde Bedingungen lassen sich mit Sulfoxiden höchstens - wie die Herstellung von Cyclobutenon 51 via Sulfoxide (siehe vorangehende Abschnitte) gezeigt hat - mit Phenylsulfoxiden und Behandlung mit $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2/\text{NEt}_3$ erreichen.

Dies bestätigte sich bei der Behandlung von 3-Phenylsulfinyl- (40) und 3-t-Butylsulfinylcyclobutanon (44) mit $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2/\text{NEt}_3$ (siehe Schema 24). Auch

Schema 24



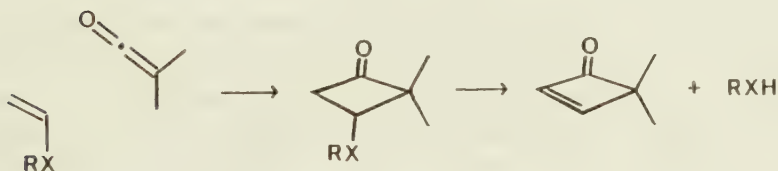
bei leichtem Erwärmen während 30 Min. liess 44 kein 54 erkennen, während 40 in CDCl_3 im $^1\text{H-NMR}$ die Bildung des 4-Methyl-4-vinylcyclobutenons (54) anzeigte. Die Elimination benötigte aber RT. Zudem ergab eine Eliminations-

studie im GC, dass das bei der Oxidation des Sulfids ebenfalls gebildete diastereomere Sulfoxid 41 weniger gut eliminierte. Eine Elimination von Sulfinsäure mit NEt_3 [44] aus dem Phenylsulfon 39 liess sich nicht erreichen. Da somit keine Eliminationsbedingungen gefunden wurden, die unterhalb der Temperatur liegen, bei der 4-Methyl-4-vinylcyclobutenon (54) eine Ringöffnung eingeht, anderseits aber in dieser Arbeit eine geeignete Methode zur Herstellung von 54 entwickelt worden ist (siehe nächster Abschnitt), wurde auf eine Synthese von 54 via 3-Thiocyclobutanone verzichtet.

3. Cyclobutenone via Ketenadditionen an Phenylvinylselenid

Analog den Sulfiden lassen sich auch Selenide unter milden Bedingungen oxidieren. Da Selenoxide aber um oder unterhalb RT [48] eliminieren, während entsprechende Sulfoxide dafür weit höhere Temperaturen benötigen, können somit 3-selenosubstituierte Cyclobutanone (X=Se in Schema 25) ihre Thio-Analoga (X=S, siehe vorangehendes Kapitel) bezüglich Eliminationsfähigkeit zu Cyclobutenonen noch übertreffen, was für die Synthese tempera-

Schema 25



turempfindlicher Cyclobutenone von Vorteil ist.

Ketenadditionen an Vinylselenide waren bisher nicht bekannt. In diesem Abschnitt wird die Addition von Dichlorketen und Methylvinylketen an Phenylvinylselenid beschrieben, sowie die Überführung dieser Ketenaddukte resp. deren Folgeprodukte in die entsprechenden Cyclobutenone.

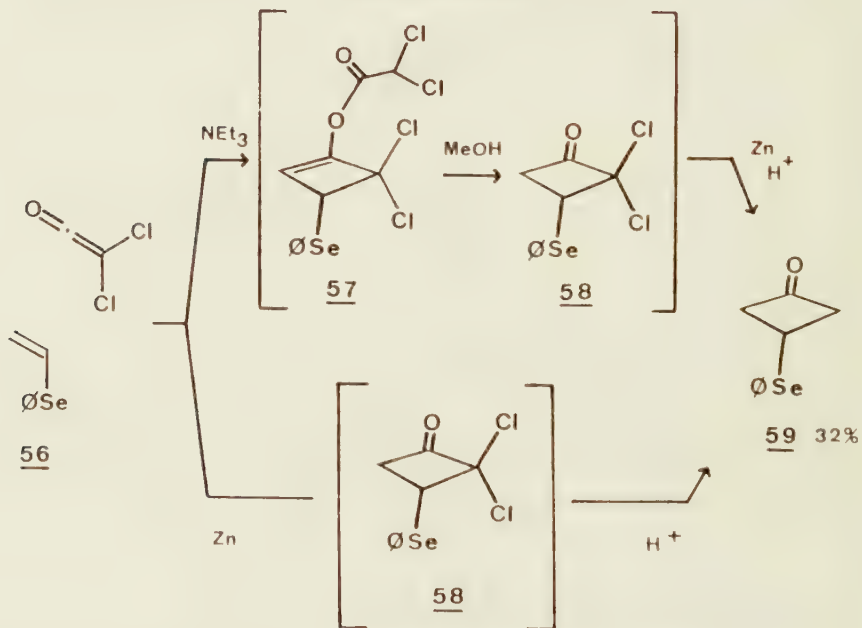
3.1. Ketenadditionen an Phenylvinylselenid (56)

Als Ketenophil wurde das am besten zugängliche Phenylvinylselenid 56 gewählt. Zur Herstellung von 56 wurde aufgrund bekannter Methoden [48,96] ein dreistufiges Eintopfverfahren entwickelt, das ausgehend vom käuflichen Diphenyldiselenid in 82% Ausbeute Phenylvinylselenid (56) ergab. Als reaktives Keten wurde wiederum Dichlorketen, Methylvinylketen als Vertreter der weniger reaktiven Ketene eingesetzt.

3.1.1. Dichlorketenaddition und Reduktion des Adduktes

Sowohl mit der Zn-Methode als auch mit der NEt₃-Methode in situ generiertes Dichlorketen addierte an Phenylvinylselenid 56 (siehe Schema 26). Unter den Reaktionsbedingungen der NEt₃-Methode lag das Dichlorketenaddukt

Schema 26



analog den Schwefelverbindungen (siehe Schema 7, Seite 45) als Cyclobutenylester 57 im Rohgemisch vor, aus dem durch Methanolyse 2,2-Dichlor-3-phenylselenenylcyclobutanon (58) zwar freigesetzt werden konnte, sich aber im Gegensatz zur analogen Schwefelverbindung als instabil erwies. Es liess sich daher nicht isolieren und wurde direkt als Rohprodukt reduziert. Beide Dichlorketengenerierungsmethoden ergaben nach reduktiver Entfer-

nung der Chloratome mit Zn(Cu) in THF/H₂O und nach chromatographischer Reinigung 3-Phenylselenenylcyclobutanon (59) in 32% Ausbeute. Die Zn-Methode erfordert einen geringeren Arbeitsaufwand, da anschliessend an die Dichlorketenaddition durch Zugabe der Reagenzien zum Reaktionsgemisch die Reduktion im selben Gefäss durchgeführt werden konnte.

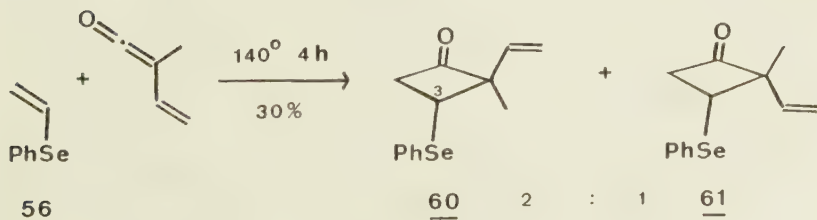
Die mässige Ausbeute kann auf eine zu geringe Aktivierung der Doppelbindung durch den Phenylselenenylrest (vergl. auch nächster Abschnitt) und/oder auf die Instabilität des Produkts zurückgeführt werden.

3.1.2. Methylvinylketenaddition an Phenylvinylselenid (56)

Analog den Erfahrungen mit nicht aktivierten Olefinen [78], erforderte die geringe Ketenophilie von Phenylvinylselenid (56) und das weniger reaktive Methylvinylketen einen grossen Überschuss (1:10) an unverdünntem 56 und eine Reaktionstemp. von 140° um noch mässige Ausbeuten (30%) zu ergeben. Tiglinsäurechlorid [97], NEt₃ und Phenylvinylselenid (56) wurden in einem zugeschmolzenen Bombenrohr während 4 h bei 140° gehalten. Da bereits bei geringem Überschuss an NEt₃ kein Cycloaddukt mehr gefunden werden konnte, wurde Tiglinsäurechlorid in 5% Überschuss eingesetzt.

Das Hauptisomere 60 und das Nebenisomere 61 (siehe Schema 27) wurden bei der chromatographischen Trennung in gleicher Reihenfolge und Verhältnis

Schema 27



isoliert, wie dies für ihre Schwefelanaloga (siehe Schema 10) der Fall war. Aufgrund der ^1H -NMR-Analogie der beiden Isomeren mit den entsprechenden Schwefelverbindungen 29 und 30 (siehe Schema 10, Seite 49) wurde dem Hauptisomeren die trans- (60) und dem Nebenisomeren die cis-Anordnung von PhSe und Vinyl (61) zugeordnet.

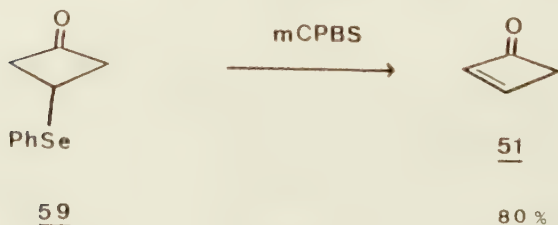
Diese Zuordnung der relativen Konfiguration ist im Einklang mit der Vorstellung, dass die unterschiedliche Grösse von S-Atom und Se-Atom zu gering ist, um aus sterischen Gründen ein anderes Verhältnis der Isomeren zu ergeben. Der elektronische Unterschied [98] hingegen bewirkt im Selen-Fall eine geringere Ausbeute trotz drastischeren Reaktionsbedingungen.

3.2. Herstellung von Cyclobutenon (51) und 4-Methyl-4-vinylcyclobutenon (54)

Die beiden 3-Phenylselenenylcyclobutanone 59 und 60 liessen sich bei -40° mit m-Chlorperbenzoesäure oxidieren [48]. Die Elimination zu den entsprechenden Cyclobutenonen 51 und 54 erfolgte bereits unterhalb RT.

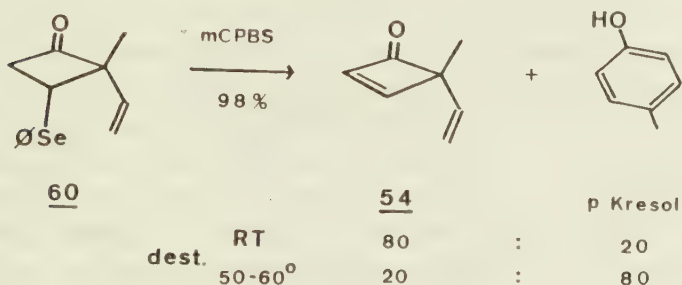
Das leicht polymerisierende Cyclobutenon (51) [35] wurde bei RT/1Torr samt Lösungsmittel von festen Rückständen abgezogen und in 80% Ausbeute iso-

Schema 28



liert. Die Ausbeute wurde im $^1\text{H-NMR}$ gegen CH_2Cl_2 als Standard bestimmt. 4-Methyl-4-vinylcyclobutenon (54) war gegen Polymerisation und Hydrolyse stabiler als Cyclobutenon (51) und konnte daher nach Entfernen der 3-Chlorbenzoesäure mit wäss. NaHCO_3 und Destillation bei RT/0,01 Torr abgetrennt und in 95% isoliert werden (siehe Schema 29). Davon waren aber bereits 20% in das p-Kresol umgelagert. Falls das Produkt bei 50-60° destil-

Schema 29



liert wurde, betrug der Anteil von p-Kresol 80%. Das bisher unbekannte 4-Methyl-4-vinylcyclobutenon (54) geht somit bei ähnlich niedriger Temperatur eine elektrocyclische Ringöffnung ein wie 4,4-Diphenylcyclobutenone [9].

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind die chemischen Verschiebungen von HC(2) und HC(3) in 54 mit denjenigen im unsubstituierten 51 fast identisch.

4. Cyclobutenone via Addition von Chlor-(phenylselenyl)-keten an Olefine

Die geringeren Ausbeuten bei der Addition von Dichlor- und Methylvinylketen an Phenylvinylselenid im Vergleich zu Phenylvinylsulfid kann auf eine geringere Aktivierung der Doppelbindung durch den Phenylselenylrest [99] zurückgeführt werden.

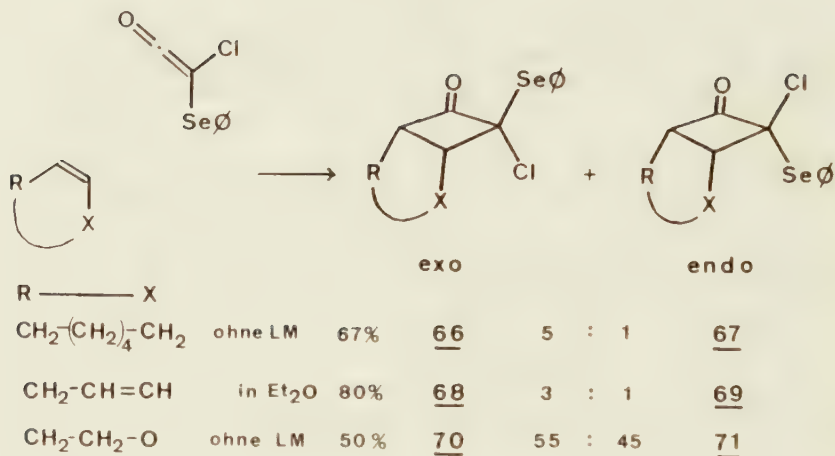
Wegen den milden Bedingungen (RT und tiefer) bei denen sich ein Selenrest oxidativ eliminieren lässt, ist es nützlich nach, Methoden zu suchen, die es erlauben, Selen einzuführen. Bei der Anwendung von Ketenadditionen als Zugang zu Cyclobutenonen könnte sich ein selensubstituiertes Keten günstig erweisen, da vermutlich die stark negative Partialladung am terminalen Kohlenstoff des Ketens [100] durch das Se-Atom (analog dem S-Atom) stabilisiert wird, womit die spezifische Fähigkeit des Selens besser genutzt ist, als wenn es an einer ketenophilen Doppelbindung sitzt. Selen-substituierte Ketene sind bisher nicht bekannt, im Gegensatz zu Dithio- [101] und Methylphenylthioketenen [102], welche bei Additionen gute Ausbeuten ergaben.

4.1. Synthese des Chlor-(phenylselenyl)-keten-Vorläufers

Ausgehend von den käuflichen Ausgangsmaterialien Diazoessigester und Phenylselenenylchlorid sollte mit bekannten Methoden das Säurechlorid 64 und daraus mit NEt_3 das Keten 65 (Schema 30) zugänglich sein. Das Chlor trägt ebenfalls zur Aktivierung des Ketens bei und bietet nach erfolgter Ketenaddition, ebenso wie das Se-Atom, die Möglichkeiten zu weiteren Transformationen.

Analog den Diazoketonen [103] reagierte auch Diazoessigester 62 bei RT heftig mit Phenylselenenylchlorid und ergab nahezu quantitativ 2-Chlor-2-phenylselenenylessigsäureäthylester (63). Da bei entsprechender Reinheit der Edukte der Ester 63 nach Entfernen des Lösungsmittels nach GC und $^1\text{H-NMR}$ rein war, wurde er ohne Reinigung in wasserfreiem MeOH mit Ba(OH)_2 bei 0°

Schema 31



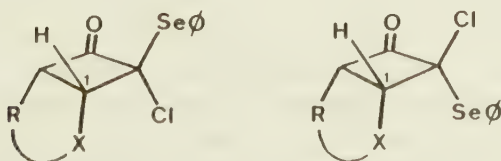
Die im folgenden Abschnitt behandelte Zuordnung der Strukturen zeigte, dass in allen Fällen das exo PhSe-Isomere als Hauptprodukt gebildet wurde. Von der Addition ungleich substituierter Ketene an Cyclopentadien ist bekannt, dass der grössere Substituent in die endo Position zu liegen kommt [104]. Äquilibrierungen von exo - und endo Isomeren unter thermodynamisch kontrollierten Bedingungen ergab ausser für t-Butyl ebenfalls eine Bevorzugung der endo Lage durch den grössern Substituenten [105]. Die Addition von 65 an Cyclopentadien ergab die endo Chlorverbindung 68 als Hauptprodukt. Demzufolge ist das Cl-Atom gegenüber Se-Atom als grösserer Substituent anzusehen, was auch aus einem Vergleich mit andern Ketenen gefolgert werden kann [102,104].

4.2.1. Die relativen Konfigurationen der Chlor-(phenylselenenyl)-ketenaddukte

Die relativen Konfigurationen der Cycloaddukte 66 - 71 in Schema 31 wurden aufgrund des chemischen Verhaltens - sofern sich ein entspr. Cyclobutenon isolieren liess - der oxidierten Selenide (spezifische syn Elimination) sowie an Hand von ^{77}Se -NMR-Spektren ermittelt.

Da bei den diastereomeren Cycloocten-Addukten 66 und 67 nur eines, nämlich 66, nach Oxidation ein Cyclobutenon ergab, konnten in diesen Fällen die relativen Konfigurationen durch zwei von einander unabhängige Kriterien festgelegt werden. Da aus keinem der Bicyclo[3.2.0]-Systemen 68, 69, 70, und 71 ein Cyclobutenon isoliert werden konnte (siehe nächster Abschnitt), mussten deren relative Konfigurationen aus ihren ^{77}Se -NMR-Spektren resp. durch deren Vergleich mit denjenigen von 66 und 67 ermittelt werden (siehe Schema 32). Die Diastereomerenpaare zeigen im ^{77}Se -NMR in den Kopplungen des vicinalen H-C(1) zum Se-Atom ($^3J_{\text{Se,H}}$) deutliche

Schema 32



R — X	exo			endo		
		$\delta^{77}\text{Se}$	$^3J_{\text{SeH}}$		$\delta^{77}\text{Se}$	$^3J_{\text{SeH}}$
$\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2$	<u>66</u>	580,3	15,0	<u>67</u>	463,7	4,2
$\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$	<u>68</u>	552,1	9,1	<u>69</u>	473,7	0
$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$				<u>71</u>	457,3	0

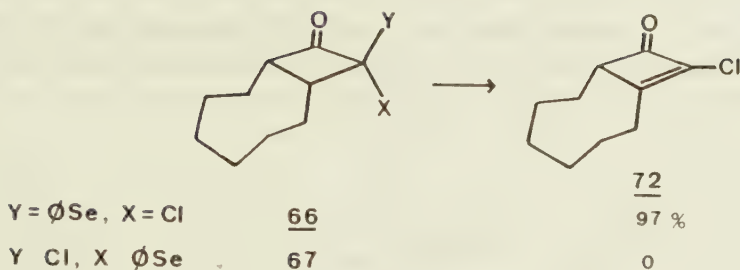
Unterschiede, wie sie zwischen der cis- ($^3J_{\text{Se,H}}(\text{cis})=6,5-7,4 \text{ Hz}$) und trans-Lage ($^3J_{\text{Se,H}}(\text{trans})=3,8-4,8 \text{ Hz}$) von H und Se in 2,2-Dichlor-phenylselenenylcyclopropanen gefunden wurden [106]. Der grössten Kopplung ist demnach die cis Anordnung von H-C(1) und Se zuzuordnen und damit die exo-Stellung des Selenrestes in 68 und 66. Durch Einstrahlexperimente wurde sichergestellt, dass es sich bei den beobachteten Kopplungen im ^{77}Se -NMR um $^3J_{\text{Se,H}}$ zum H-C(1) und nicht zu aromatischen H-Atomen handelte. Wurde im Frequenzbereich der aromatischen H-Atome eingestrahlt, so blieb im ^{77}Se -NMR die Kopplung erhalten. Erst die Einstrahlung bei der Frequenz von H-C(1) ergab ein Singlett. Die Zuordnung der relativen Konfigurationen für 66 und 67 nach spektroskopischen und nach chemischen Kriterien führt somit zum selben Resultat. Auch die Differenz in den chemischen Verschiebungen ($\text{PhSeSePh} = 475 \text{ ppm}$ [107]) zwischen endo- und exo-Se deuten auf die in Schema 32 angegebenen relativen Konfigurationen hin. So liegt die Resonanz eines exo-Se-Atoms bei deutlich tieferem Feld als diejenige eines endo-Se-Atoms, was aufgrund von ähnlichen Effekten bei exo und endo H-Atomen in Bicyclo[3.2.0]-Systemen [104] zu erwarten war.

4.3. Oxidative Eliminationen der Chlor-(phenylselenenyl)-ketenaddukte

Bei der Elimination der Chlor-(phenylselenenylketen)-addukten sollte ebenfalls der Vorteil von Selenoxiden genutzt werden, bereits bei RT oder darunter Eliminationen einzugehen. Dies hat sich bereits bei der Herstellung des temperaturempfindlichen 4,4-Methylvinylcyclobutenons (siehe Schema 29) als nützlich erwiesen.

Nach Oxidation mit mCPBS bei -40 bis -50° und Erwärmenlassen auf RT ergab nur das Isomere 66 der Cycloocten-Addukte das Cyclobutenon 72 (97%) (siehe Schema 33), was schliesslich die Zuordnung der relativen Konfigurationen (siehe Schema 31) ermöglichte.

Schema 33



Das andere Isomere 67 zeigte nach identischer Oxidation im DC vollständigen Umsatz. Anstatt 72 wurde dann aber bei RT nebst PhSeSePh und weiteren nicht identifizierten Produkten die Rückbildung von Edukt 67 an Hand der IR- und ^1H -NMR-Spektren des isolierten Materials nachgewiesen. Nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung wurde das Edukt 67 in 50% Ausbeute zurück isoliert.

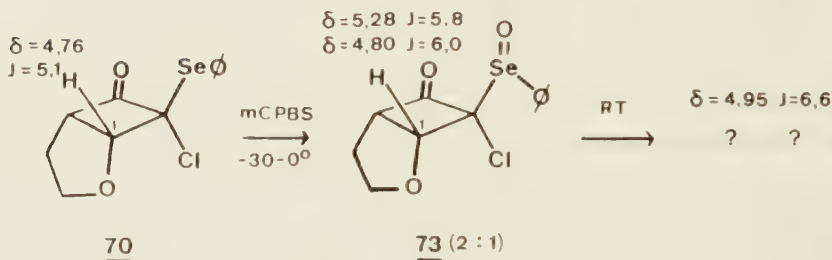
Bei den Chlor-(phenylselenyl)-ketenaddukten 69, 68, 70, 71 zeigten sowohl die exo- als auch die endo-Verbindungen nach Oxidation dasselbe Verhalten wie 67: Nebst PhSeSePh konnte in jedem Fall Edukt in 40% bis 70% Ausbeute zurück isoliert werden.

Um weitere Hinweise über eine abgelaufene Oxidation zu erhalten, wurde die mCPBS-Oxidation der Selenide 68 und 70, die zur Elimination in der Lage sein sollten, zwischen -30° und RT im ^1H -NMR verfolgt. Dabei erwiesen sich erwartungsgemäss die Änderungen der chemischen Verschiebungen der Brückenkopf H-Atome (H-C(1)) am aussagekräftigsten.

Nach Oxidation von 70 in CDCl_3 war das Dublett ($\delta=4,76$ J=5,1) für H-C(1) des Edukts im ^1H -NMR (200 MHz) am Rande der Nachweisgrenze noch erkennbar, dafür traten zwei neue Dublette bei $\delta=5,28$ ppm (J=5,8) und $\delta=4,80$ ppm (J=6,0) im Verhältnis von 2:1 auf, die sich bei RT während 2 h zu 60% in ein Dublett bei $\delta=4,95$ ppm (J=6,6) und in das Dublett des Edukts im Verhältnis von 7:3 umwandelten.

Das Auftreten von zwei Dubletts bei tieferem Feld mit einer Differenz zur chemischen Verschiebung des Ausgangsmaterials, die derjenigen von Sulfoxiden sehr ähnlich ist, können als Nachweis diastereomerer Selenoxide 73 (siehe Schema 34) angesehen werden. Bemerkenswert bei den bei RT eintre-

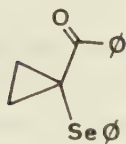
Schema 34



tenden Veränderungen ist die Erhaltung der 3J -Kopplung in allen Dubletts zwischen 4,7 und 5,3 ppm, die zusammen keinen markanten Intensitätsverlust erkennen lassen. Dieser Befund stellt vor dem Hintergrund der bekannten Tatsache, dass die Elimination von Selenensäure im Gegensatz zur Sulfensäure kein reversibler Prozess ist [65], einen Beweis für die nicht erfolgte Elimination und einen anderen Zerfall der Selenoxide dar. Dieser Zerfall der Selenoxide 73 scheint über ein Zwischenprodukt zu verlaufen, das für H-C(1) bei $\delta = 4,95$ ein Dublett ($J = 6,6$) aufweist. Dies konnte aber nicht isoliert werden und entzogen sich dadurch einer weiteren Charakterisierung.

Auch im Falle von 68 wurde die Bildung von Selenoxiden nachgewiesen. Das Multipllett von H-C(1) des Edukts 68 ($\delta = 3,74$ - $3,80$ ppm) spaltete sich nach Behandlung mit mCPBS in zwei gleichstrukturierte Multipletts bei $\delta = 4,21$ - $4,27$ und $\delta = 3,71$ - $3,76$ ppm im Verhältnis von 2:1 auf und das im 200 MHz ^1H -NMR triplettartige Signal für H-C(5) ($\delta = 4,30$ ppm) spaltete sich in zwei gleichartige Signale mit identischen Kopplungsmustern wie das Edukt bei $\delta = 3,83$ und $\delta = 3,60$ ppm im Verhältnis 1:2 auf.

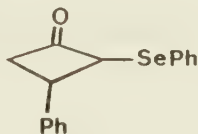
Eine Deoxygenierung eines Selenoxids unter Bedingungen, bei denen es nicht eliminierte, wurde auch schon von andern Autoren beobachtet [108]. Zudem ist bekannt, dass bei Selenoxideliminationen, die zu konjugierten Cycloenonen führen, auch zu nicht gespannten, vermehrt Probleme auftreten. Von den kleinen Ringen A, B und C konnte nur C in das entspre-



A



B



C

chende Cyclobutenon überführt werden [48].

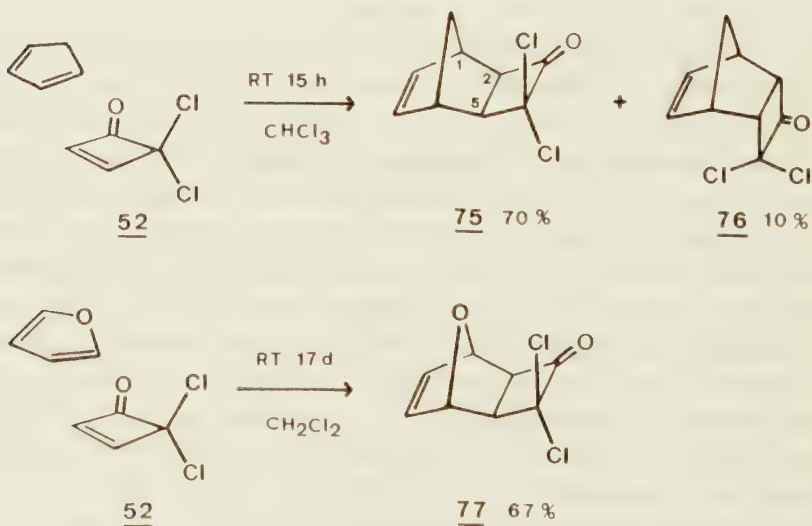
Da das Bicyclo[6.2.0]-System problemlos durch eine oxidative Elimination ins Cyclobutenon 72 überführt werden konnte, ist anzunehmen, dass im Falle der Bicyclo[3.2.0]-Systeme 68 und 70 die Aktivierungsenergie der Elimination über denjenigen anderer Zerfallswege der Selenoxide angehoben ist und die Reaktion deswegen unter den angewandten Eliminationsbedingungen nicht den erhofften Verlauf nimmt. Die Aktivierungsenergie der konzertierten Elimination ist vermutlich durch die Ringspannung des anellierten fünfgliedrigen Ringes angehoben, der den Cyclobutanonring in einer ungünstigen stark gefalteten Konformation fixiert, die keine planare Anordnung der Atome und somit keinen Übergangszustand für die konzertierte Elimination erlaubt. Eliminationen von Selenoxiden können durch Temperaturen von 80-120° erzwungen werden, was aber nicht immer zum Erfolg führte und auch im Falle von 68 und 70 keine Lösung darstellen kann. Auch wenn auf diese Weise die Elimination in Gang gebracht werden könnte, dürften die erwarteten Produkte unter solchen Bedingungen kaum stabil sein.

5. Diels-Alder Additionen von Cyclobutenonen

Wie unter B. 1.3. ausgeführt, erwies sich 4,4-Dimethylcyclobutenon a als reaktives Dienophil, das bevorzugt das *exo*-Addukt bildet [17,18]. Zum Vergleich wurden daher die 4,4-Dichlorcyclobutenone 1 und 52 als Dienophile getestet.

Wurde 52 mit überschüssigem Cyclopentadien in Chloroform 15 h bei RT stehengelassen, so konnten nach chromatographischer Trennung die [4+2]-Cycloaddukte 75 in 70% resp. 76 in 10 % Ausbeute isoliert werden (siehe Schema 35). IR- und ¹H-NMR-Spektrum des *exo*-Isomeren 75 waren

Schema 35

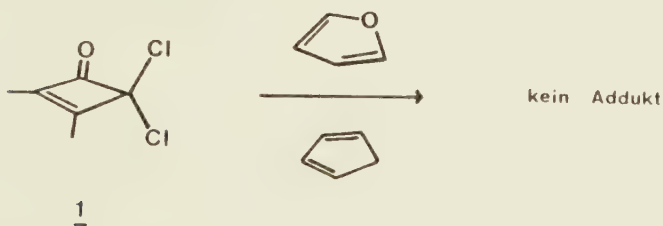


identisch mit dem durch Addition von Dichlorketen an Norbornadien in 20% Ausbeute isolierten 75 [109]. Das *endo*-Isomere 76 wies eine grössere Kopplung ($J=5,4$ und $4,6$) zwischen H-C(1) und H-C(2) resp. H-C(5) und H-C(6) auf als 75 ($J=1,5$ u. 1) [109].

4,4-Dichlorcyclobutenon (52) addierte in CH_2Cl_2 bei RT auch an Furan. Nach 17 Tagen bildete sich nur das *exo*-Addukt 77, das in 67% Ausbeut isoliert werden konnte. Die Zuordnung der relativen Konfiguration wurde analog zu 75 und 76 aufgrund der kleinen Kopplung der Brückenkopf-H-Atome (beide $J \geq 0,6$ Hz) getroffen.

Mit 52 liegt somit ein weiteres Beispiel eines 4,4-Disubstituierten Cyclobutenons vor, das die erwartete *exo*-Selektivität dieser Verbindungen [18] bestätigt. Für synthetische Zwecke ist 52 eine nützliche Verbindung, da die Chloratome für weitere Transformationen zur Verfügung stehen.

Es wurde auch versucht, das an der Doppelbindung dialkylsubstituierte 4,4-Dichlorcyclobutenon 1 an Furan oder Cyclopentadien zu addieren.



Dies gelang aber weder mit den Lewis-Säuren ZnI_2 [110] und $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ [111] noch bei 160° im Bombenrohr oder während 3 Tagen bei 60° . Offenbar ist die Reaktivität der C,C-Doppelbindung im Cyclobutenon durch die Dialkylsubstitution drastisch reduziert.

E. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Bemerkungen

Die im Folgenden beschriebenen Methoden, Konventionen, Reinheitskriterien und Abkürzungen finden bei der Beschreibung der Experimente und der Wiedergabe analytischer und spektroskopischer Daten Verwendung.

1.1. Chromatographische Methoden

1.1.1. Dünnschichtchromatographie (DC)

Fertigfolien: DC-Alufolien, Kieselgel 60 F 254 (5x7,5 cm)
Schichtdicke 0,2 mm (Merck).

1.1.2. Präparative Niederdruck-Flüssigchromatographie (LOBAR-Chrom.)

Geräte: "Lobar"-Fertigsäule der Firma Merck gekoppelt
mit einer Ismatec-Pumpe und Waters Associates
Differential-Refraktometer R401.
Trägermaterial: Kieselgel LiChroprep Si 60, Korngrösse 40-63 μm .
Säule: Lobar-Säule A, 240 x 11 mm,
Lobar-Säule B, 310 x 25 mm.
Beschreibung: LC (A, Laufmittel),
LC (B, Laufmittel).

1.1.3. Analytische Gaschromatographie

Geräte: Hewlett-Packard 5880 A Gaschromatograph
mit Flammenionisationsdetektor.
Säule: Kapillarsäule BP-5 oder SP 2100 (25 m x 0,2 mm).
Träger: Wasserstoff.
Beschreibung: GC-A

1.2. Spektroskopische Daten

1.2.1. Ultraviolettpektren (UV)

Gerät: Uvikon 810.
Beschreibung: UV (Lösungsmittel): Wellenlänge der Maxima
in nm (molare Extinktion ϵ).

1.2.2. Infrarotspektren (IR), (FT-IR)

Geräte: Perkin-Elmer 257 und Perkin-Elmer 298
Beschreibung: IR (Medium): Wellenzahl in cm^{-1} und
Intensität (Interpretation).
Abkürzungen: s = stark, m = mittel, w = schwach.
FT-IR-Gerät: Digilab FTS-15E

1.2.3. ^1H -Kernresonanzspektren (^1H -NMR)

Geräte: Bruker AM-400 (400 MHz), Varian XL-200 (200 MHz),
Varian EM-390 (90 MHz).
Beschreibung: ^1H -NMR (Frequenz, Lösungsmittel): δ -Werte in ppm
(Multiplizität, Kopplungskonstante(n) in Hz,
Integral weggelassen falls Protonenzahl = Interpretation,
Interpretation).
Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett,
m = Multiplett (angegeben als δ -Bereich),
br. = breit.

1.2.4. ^{13}C -Kernresonanzspektren (^{13}C -NMR)

Geräte: Varian XL-200 (50,4 MHz), Varian XL-100
(25,2 MHz).
Beschreibung: ^{13}C -NMR (Frequenz, Lösungsmittel): δ -Werte

in ppm (Multiplizität, Interpretation).

Sofern nichts anderes Vermerkt, stammen die chemischen Verschiebungen aus Protonen-entkoppelten Spektren, die Multiplizitäten aus "off-resonance" Spektren.

1.2.5. ^{77}Se -Kernresonanzspektren (^{77}Se -NMR)

Gerät: Bruker WH-400 (76,3 MHz).

Beschreibung: ^{77}Se -NMR (Frequenz, Lösungsmittel, Referenz):
 δ -Werte in ppm (Multiplizität, Interpretation).

1.3. Sonstige Angaben

Die Schmelzpunkte (Smp.) wurden auf einem Mettler-Schmelzpunkttisch mit Mikroskop (FP5+FP52) bestimmt.

Bei Verbindungen ohne Angaben handelt es sich um Ausgangsmaterialien. Sie stammen von den Firmen Fluka AG oder Merck AG. Chemikalien der Qualitäten puriss. bzw. purum wurden, falls nicht anders vermerkt, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Von bekannten Verbindungen sind nur die noch nicht bekannten Eigenschaften beschrieben. Et_2O wurde über Na mit Benzophenonketyl als Indikator getrocknet.

1.4. Serviceleistungen

Elementaranalysen und IR(KBr)-Spektren stammen aus dem Mikrolabor (Leitung: H. Frohofer), die 400- und 200 MHz- ^1H -, sowie die ^{13}C - und ^{77}Se -NMR-Spektren aus der Kernresonanzabteilung (Leitung: Prof. W. von Philipsborn) des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Zürich.

2. Addition von Dichlorketen an Acetylene.

2.1. 4,4-Dichlor-2,3-dimethyl- (**1**) und 2,4-Dichlor-3,4-dimethylcyclobutenon (**2**)

2.1.1. Addition an 2-Butin nach Hassner [27] in Gegenwart von POCl_3

Eine Lösung von 3,74 g (24,4 mmol) Cl_3CCOCl und 4,44 g (24,4 mmol) POCl_3 in 10 ml trockenem Et_2O wurde während 1 h zu einem Gemisch von 325 mg (6 mmol) 2-Butin und 1,17 g (18 mmol) $\text{Zn}(\text{Cu})$ [34] in 50 ml trockenem Et_2O unter Rückfluss und Rühren getropft. Nach weitem 14 h am Rückfluss wurde auf Eis dekantiert, mit Et_2O extrahiert, die org. Phase mit ges. NaHCO_3 gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Als Rückstand wurde 1,03 g gelbe Flüssigkeit erhalten, die nach GC-A aus einem Gemisch von **1** und **2** (42:58) bestand und zu 95% rein war. Destillation im Kugelrohr (60-70°/1 Torr) ergab 880 mg (90%, [27]: 85%) farblose Flüssigkeit mit unverändertem Verhältnis. LC (A, Hexan/2% AcOEt) lieferte mit der ersten Fraktion reines **2** als farbloses Öl. UV (EtOH): 231(7900). IR (Film): 1805s (C=O), 1615s (C=C), 670s. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 2,25 (s) und 1,80 (s), 1:1. $^{13}\text{C-NMR}$ (50,4 MHz, CDCl_3): 182,4 (qq, $J=6,5$, 1,4, C=O); 178,4 (qq, $J=7,6$, 4,2, C(3)); 129,3 (qq, $J=6,1$, 1,3, C(2)); 80,5 (qq, $J=4,8$, 3,6, C(4)); 22,1 (q, $J=130$, CH_3); 9,7 (q, $J=130$, CH_3). Anal. ber. für $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$ (165,02): C 43,68, H 3,67, Cl 42,97; gef.: C 43,82, H 3,70, Cl 42,60.

Die zweite LC-Fraktion lieferte reines **1** als farbloses Öl, das sich beim Stehen verfestigte, Schmp. 42,5-43,5° ([29](Pentan): 44,5°). UV (EtOH): 223(8600). IR (Film): 1790s (C=O), 1645s (C=C), 835s, 785s, 645s. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 2,28 und 1,85 (s, 1:1). $^{13}\text{C-NMR}$ (50,4 MHz, CDCl_3): 181,3 (qq, $J=5,1$, 1,5, C=O); 175,8 (qq, $J=7,5$, 6,0, C(3)); 147,9 (qq, $J=7,5$, 5,0, C(2)); 92,2 (q, $J=4,5$, C(4)); 9,4 (q, $J=130$, CH_3); 8,0 (q, $J=130$, CH_3). Anal. ber. für $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$ (165,02): C 43,68, H 3,67, Cl 42,97; gef.: C 43,57, H 3,71, Cl 42,70.

Verfolgung der Reaktion mit GC-A und n-Dodecan als internem Standard (Response 2,06) ergab: Zeit in h (1 %Ausb./ 2 %Ausb.); 1 (9/1); 2 (21/2); 3 (54/7); 4 (61/19); 5 (58/33); 6 (52/41); 17 (40/56).

2.1.2. Addition an 2-Butin ohne POCl_3

Zu einem Gemisch aus 1,19 g (22 mmol) 2-Butin und 4,60 g (70 matom) $\text{Zn}(\text{Cu})$ [34] in 50 ml trockenem Et_2O wurde 8,00 g (44 mmol) Cl_3CCOCl in 10 ml trockenem Et_2O innerhalb von 2 Min. zugegeben. Nach dem Anspringen der Reaktion (heftiges Sieden des Et_2O) wurde das Reaktionsgemisch im Eisbad gekühlt und nach 5 Min. auf Eis gegossen. Die Aufarbeitung (siehe oben) lieferte 3,34 g braunes Öl. Nach Destillation im Kugelrohr (60-70°/1 Torr) wurden 2,94 g (81%) eines Gemisches (92:8, nach GC-A) von 1 und 2 als farblose Flüssigkeit erhalten.

Verfolgung der Reaktion mit GC-A und n-Dodecan als internem Standard (Response 2,06) ergab: Zeit in Min. (1 %Ausb./ 2 %Ausb.); 2 (72/0); 7 (73/8); 10 (69/10); 30 (65/24); 60 (54/39).

2.2. 4,4-Dichlor-2,3-diethyl- (3) und 2,4-Dichlor-3,4-diethylcyclobutenon- (4)

2.2.1. Addition an 3-Hexin ohne POCl_3

Zu einem Gemisch aus 2,00 g (24,4 mmol) 3-Hexin und 4,77 g (73,2 matom) $\text{Zn}(\text{Cu})$ [34] in 50 ml trockenem Et_2O wurde 8,87 g (48,8 mmol) Cl_3CCOCl in 10 ml trockenem Et_2O während 5 Min. zugetropft. Nachdem die Reaktion

gestartet war, wurde dosiert mit einem Kaltwasserbad (15°) gekühlt, so dass sich das Gemisch durch die Reaktionswärme von selbst am Rückfluss hielt. Nach 15 Min. wurde auf Eis dekantiert und wie üblich aufgearbeitet. Destillation des rotbraunen Rohprodukts im Kugelrohr (60-70°/0,1 Torr) ergab 4,06 g (86%) eines Gemisches (35:65, nach GC-A) von 3 und 4 als farblose Flüssigkeit. LC (A, Hexan/2% AcOEt) lieferte mit der ersten Fraktion reines 4 als farblose Flüssigkeit. UV (EtOH): 235 (8300). IR (Film): 1800s (C=O), 1610s (C=C). ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 2,70 und 2,20 (q, J=7,5, H₂C); 1,40 und 1,05 (t, J=7,5, H₃C); ¹³C-NMR (50,4 MHz, CDCl₃): 182,7 (tt, J=5,7, 1,7, C=O); 181,3 (ttq, J=8,0, 5,0, 2,5, C(3)); 128,8 (qq, J=7,5, 5,0, C(2)); 84,7 (ttq, J=8,0, 3,9, 2,8, C(4)); 29,6 und 20,0 (tq, J=130, 4,8, 2 CH₂); 10,1 und 9,9 (qt, J=130, 4,3, 2 CH₃). Anal. ber. für C₈H₁₀Cl₂O (193,07): C 49,77, H 5,22, Cl 36,73; gef.: C 50,16, H 5,52, Cl 36,40.

Die langsamer wandernde Fraktion enthielt reines 3 als farblose Flüssigkeit. UV (EtOH): 224 (8900). IR (Film): 1785s (C=O), 1630s (C=C), 850s. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 2,75 und 2,30 (q, J=7,5, 2 H₂C); 1,40 und 1,20 (t, J=7,5, 2 H₃C); ¹³C-NMR (50,4 MHz, CDCl₃): 181,6 (tt, J=6,0, 1,5, C=O); 178,6 (ttq, J=10,5, 7,5, 5,3, C(3)); 152,3 (tqq, J=11,0, 5,5, 1,0, C(2)); 91,8 (t, J=4,0, C(4)); 19,4 und 17,2 (tq, J=128, 4,3, 2 CH₂); 10,9 und 10,8 (qt, J=128, 5,1, 2 CH₃). Anal. ber. für C₈H₁₀Cl₂O (193,07): C 49,77, H 5,22, Cl 36,73; gef.: C 50,03, H 5,40, Cl 36,45.

2.3. 3-n-Butyl-4,4-dichlor- (5) und 3-n-Butyl-2,4-dichlorcyclobutenon (6)

2.3.1. Addition an 1-Hexin nach Hassner [27] in Gegenwart von POCl_3

Die Reaktion wurde mit den gleichen Mengen an 1-Hexin, Cl_3CCOCl , $\text{Zn}(\text{Cu})$ [34] und Et_2O wie in der Vorschrift von Hassner [27] durchgeführt. Nach 50 h ([27]: 4-14 h) am Rückfluss wurde aufgearbeitet und 2,64 g Rohprodukt isoliert. Filtration über Kieselgel ergab 2,27 g (86%, [27]: 77%) farblose Flüssigkeit als Gemisch (70:30, nach GC-A) von 5 und 6. Versuche zur chromatographischen Trennung auf Kieselgel (inkl. reverse phase) führten nur zu angereicherten Fraktionen. LC (B, Hexan/2% AcOEt) ergab im ersteluierten Material zu 90% angereichertes 6: UV (EtOH): 230. IR (Film): 1805s (C=O), 1610s (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 5,25 (s, H-C(4)); 2,8-2,6 (m, $\text{H}_2\text{C(1')}$); 1,9-1,2 (m, 2 H_2C); 1,0 (t, $\text{J}=6$, H_3C). Im zweiteluierten Material war 5 und 6 im Verhältnis 80:20 vorhanden.

Verfolgung der Reaktion mit GC-A und n-Dodecan als internem Standard (Response 2,06) ergab: Zeit in h (5 %Ausb./ 6 %Ausb.); 0,5 (19,6/0); 1 (30,9/0); 2,5 (41,4/0); 6 (49,3/0); 21 (70,6/3,4); 29 (71,4/6,7); 50 (58,2/25,2).

2.3.2. Addition an 1-Hexin ohne POCl_3

Zu einem Gemisch aus 2,00 g (24,4 mmol) 1-Hexin und 4,76 g (73 μmol) $\text{Zn}(\text{Cu})$ [34] in 50 ml trockenem Et_2O wurde 8,88 g (48,8 mmol) Cl_3CCOCl in 10 ml trockenem Et_2O innerhalb von 2 Min. zugegeben. Die Reaktion musste durch Erwärmen mit dem Föhn gestartet werden, wonach sie durch die freiwerdende Wärme während 8 Min. am Rückfluss belassen wurde. Nachdem auf Eis gegossen und aufgearbeitet wurde, blieb ein dunkelbraunes Öl (3,99 g) zurück, das mit Hexan von teerartigen Rückständen abgetrennt wurde. Die gelbbraune Flüssigkeit (3,39 g) ergab nach Destillation im

Kugelrohr (70-80°/0,01 Torr) 2,40 g (56%) reines 5 als farblose Flüssigkeit.
UV (EtOH): 219(8100). Anal. ber. für $C_8H_{10}Cl_2O$ (193,07): C 49,77, H 5,22, Cl 36,73; gef.: C 49,67, H 5,13, Cl 36,50.
IR und 1H -NMR stimmten mit den in [27] beschriebenen überein.

2.4. Isomerisierung der Dichlorcyclobutenone 1 und 2

2.4.1. Isomerisierung von 1

Eine Lösung von 94 mg reines 1 und 19 mg n-Dodecan (interner Standard) in 6 ml trockenem Et_2O wurde mit 82 mg trockenem $ZnCl_2$ am Rückfluss erwärmt. Nach folgenden Zeiten wurden Proben entnommen und mit GC-A untersucht: (Zeit in h (1 %Ausb./ 2 %Ausb.)); 0,5 (90/10); 2 (68/32); 4 (53/47); 5 (46/53); 6 (43/55); 7 (41/57); 9 (40/58).

Bei Behandlung nach der in [69] für analoge Verbindungen beschriebenen Isomerisierungsmethode, zeigte eine Lösung von 166 mg 1 und 32 mg n-Dodecan (interner Standard) in 7 ml LiCl-gesättigtem Aceton während 17 h am Rückfluss nach GC-A keine Veränderung.

2.4.2. Isomerisierung von 2

Eine Lösung von 89 mg reines 2 und 23 mg n-Dodecan (interner Standard) in 6 ml trockenem Et_2O wurde mit 74 mg trockenem $ZnCl_2$ am Rückfluss erwärmt. Nach folgenden Zeiten wurden Proben entnommen und mit GC-A untersucht: (Zeit in h (1 %Ausb./ 2 %Ausb.)); 0,5 (3/98); 2 (10/91); 4 (29/71); 5 (37/63); 6 (40/60); 7 (39/61); 8 (40/60).

3. Herstellung der Cyclobutenone 7 und 8 durch Reduktion von Dichlorcyclobutenonen

3.1. Allgemeines Verfahren

Zu einer Lösung von 5 mmol Dichlorcyclobutenon in 5 ml AcOH-Pyridin (4:1) wurden 25 matom Zn(Cu) [34] während 20 Min. zugegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich und wurde nach beendeter Zugabe während 5 h bei 50-60° gehalten. Danach wurde in H₂O aufgenommen und mit Et₂O extrahiert. Die Et₂O-Phase wurde mit 1 N HCl und ges. NaHCO₃ gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels über eine 5 cm Vigreux-Kolonne bei Normaldruck und Destillation des Rückstands im Kugelrohr ergab das jeweilige Cyclobutenon.

3.2. 2,3-Dimethylcyclobutenon (7)

Aus 830 mg (5 mmol) 1: Destillation bei 50-60°/15 Torr ergab 300 mg (62%) 7. UV (EtOH): 231(7500). IR (Film): 1755s (C=O), 1645s (C=C). ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 3,0-3,2 (m, 2 HC(4)); 2,1-2,2 (m, H₃CC(3)); 1,6-1,7 (m, H₃CC(2)). Anal. ber. für C₆H₈O (96,13): C 74,97, H 8,34; gef.: C 74,79, H 8,49.

Aus 330 mg (2 mmol) 2: Destillation bei 50-60°/15 Torr ergab 115 mg (60%) 7.

3.3. 3-n-Butylcyclobutenon (8)

Aus 965 mg (5 mmol) 5: Destillation bei 50-60°/1 Torr ([21]: 35-60°/1 Torr) ergab 351 g (56%) 8. UV (EtOH): 225(9200).

IR- und ^1H -NMR-Spektren waren mit den in [21,44] beschriebenen identisch.

4. Ketenadditionen an Vinylsulfide

4.1. Herstellung der Vinylsulfide

4.1.1. t-Butylvinylsulfid (16)

t-Butylvinylsulfid (16) [113]. Durch Dehydratisierung von 2-Hydroxyethyl-t-butylsulfid mit KOH nach [112]. Ausbeute: 77% ([114]:32%).

2-Hydroxyethyl-t-butylsulfid : In Analogie zu ähnlichen Verfahren [115] wurde in eine Lösung von 90,2 g (1 mol) t-Butanthiol und 3,1 g (57 mmol) MeONa in 200 ml EtOH so lange Ethylenoxid eingeleitet, bis die anfänglich auf 40-50° gestiegene Temperatur wieder auf RT abgesunken war. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, das farblose Oel mit Et₂O verdünnt und mit 1N HCl gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Entfernen des Et₂O ergab 118 g #AE (88%, [116]: 85%) als farbloses Oel, das nach GC-A keine Verunreinigungen zeigte. IR (Film): 3400 br s (OH), 2800s, 1460m, 1360s, 1160m, 1045s. ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): 3,65 (t, J=6, H₂C(2)); 3,10 (s, 1 H, OH); 2,66 (t, J=6, H₂C(1)); 1,35 (s, 3 CH₃). ([116]: Anal.).

4.1.2. 1-Cyclohexenyl-t-butylsulfid (21)

Wie in [117] für analoge Verbindungen beschrieben, wurden aus 14,4 ml (0,1 mol) Cyclohexanon, 14,2 (0,1 mol) P₂O₅, 11,3 ml (0,1 mol) tButanthiol und nach Destillation im Kugelrohr bei 60-70°/2 Torr 6,80 g (40%) nach GC-A reines 21 erhalten.

4.1.3. 1-Cyclohexenylphenylsulfid (23)

Analog [118] wurden 9,6 ml (94 mmol) Thiophenol während 10 Min. zu einer Lösung von 14,5 ml (100 mmol) Cyclohexanon und 9,2 ml (110 mmol) POCl_3 in 70 ml Benzol am Rückfluss getropft. Nach 1 h wurde das erkaltete Gemisch mit H_2O gewaschen und eingedampft. Destillation im Kugelrohr bei $100-110^\circ/0,1$ Torr ([119]: $115^\circ/0,1$ Torr) ergab 9,80 g (50%) 23.

4.2. Herstellung der Dichlor-3-thiocyclobutanone

4.2.1. Allgemeine Verfahren

Methode A:

Aus separaten Tropftrichtern wurden NEt_3 und Cl_2CHCOCl im jeweils angegebenen Lösungsmittel gleichzeitig bei RT zu einer mechanisch gerührten Lösung des Ketenophils getropft. Nach 1 h Rühren bei RT wurde das Gemisch mit ges. NaHCO_3 und 1N HCl gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, und eingedampft. Der aus dem Cyclobutenylester bestehende Rückstand wurde ohne Reinigung in eisgekühltes MeOH getropft, 15-30 Min. bei RT gerührt und eingedampft. Destillation im Kugelrohr ergab das jeweilige Dichlorcyclobutanon.

Methode B

Eine Lösung von Cl_3CCOCl in Et_2O wurde zum Gemisch von Vinylsulfid und $\text{Zn}(\text{Cu})$ [34] in Et_2O getropft. Dabei wurde die Reaktion durch punktuelltes Erwärmen gestartet bis die freiwerdende Reaktionswärme das Gemisch am Rückfluss hielt. Falls diese nicht ausreichte, wurde das Gemisch während 30 Min. am Rückfluss erwärmt. Die organische Phase wurde abdekantiert, mit H_2O und ges. NaHCO_3 gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, eingedampft und das rohe Dichlorcyclobutanon im Kugelrohr destilliert.

4.2.2. 2,2-Dichlor-3-phenylthiocyclobutanon (12)

Nach Methode A wurde aus 8,12 g (80 mmol) NEt_3 , 11,8 g (80 mmol) Cl_2CHCOCl (während 1,5 Std. zugetropft) und 6,45 g (48 mmol) Phenylvinylsulfid (10) je in 40 ml trockenem Hexan, 14,2 g rohes 11 (nach $^1\text{H-NMR}$) als gelbbraunes Öl isoliert. Kristallisation einer Probe aus Hexan (-20°) ergab analysenreinen Dichloressigsäure-(4',4'-dichlor-3'-phenylthio)-cyclobut-1'-en-1'-ylester (11) als farblosen Festkörper, Schmp. $40,0-41,1^\circ$. IR (CHCl_3): 1795s (C=O), 1635s (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): 7,0-7,4 (m, 5 H-Ar); 6,0 (s, H-C(2)); 5,7 (d, $J=1,5$, H-C(2')); 4,5 (d, $J=1,5$, 1 H, H-C(3')). Solvolyse von 3,33 g des rohen 11 in 30 ml MeOH, Destillation bei $110-120^\circ/0,01$ Torr und Kristallisation in Hexan bei -20° lieferten 1,44 g 12 (60%) als farblose Nadeln, Schmp. $44,0-45,2^\circ$. IR (KBr): 1815s (C=O). $^1\text{H-NMR}$. (200 MHz, CDCl_3): 7,30-7,50 (m, 5 H-Ar); 4,30 (dd, $J=9,9$, 8,6, H-C(3)); 3,75 (dd, $J=18,5$, 9,9, H-C(2)); 3,24 (dd, $J=18,5$, 8,6, H-C(2)). $^{13}\text{C-NMR}$ (25,2 MHz, CDCl_3): 196,6 (s, C=O); 133,3 (s, C(1')Ar); 130,6, 129,1 und 127,5 (je d, 5 C(Ar)); 51,5 (d, C(3)); 49,2(t, C(4)); C(2) nicht sichtbar. Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{OS}$ (247,14): C

48,60, H 3,26, Cl 28,69, S 12,97; gef.: C 48,12, H 2,89, Cl 28,30, S 12,47.

Nach Methode B wurde aus 1,36 g (10 mmol) Phenylvinylsulfid (10) und 11,5 g (177 mmol) Zn(Cu) in 40 ml trockenem Et₂O und 3,64 g (20 mmol) Cl₃CCOCl in 15 ml trockenem Et₂O (während 20 Minuten zugetropft), ein öliges Rohprodukt isoliert, das nach Kristallisation in Hexan (-20°) in zwei Ernten 1,62 g 12 (65%) ergab.

4.2.3. 2,2-Dichlor-3-methylthiocyclobutanon (15)

Nach Methode A wurde aus 40,5 g (400 mmol) NEt₃, 59,0 g (400 mmol) Cl₂CHCOCl je in 150 ml trockenem Hexan (während 1 Std. zugetropft) und 17,9 g (240 mmol) Methylvinylsulfid (13) [112,113] in 350 ml trockenem Hexan, 54,0 g rohen Dichloressigsäure-(4',4'-dichlor-3'-methylthio)-cyclobut-1'-en-1'-ylester (14) als gelbbraunes Öl isoliert. IR (Film): 1795s (C=O), 1635s (C=C). ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): 6,1 (s, H-C(2)); 5,8 (d, J=1,5, H-C(2')); 4,2 (d, J=1,5, H-C(3')). Solvolyse von 18,3 g rohem 14 in 130 ml MeOH und Destillation bei 60-70°/0,1 Torr ergab 9,68 g 15 (77%) als farblose Flüssigkeit. IR (Film): 1815s (C=O). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 3,93 (dd, J=9,8, 8,3, H-C(3)); 3,66 (dd, J=18,1, 9,8, H-C(2)); 3,08 (dd, J=18,1, 8,3, H-C(2)); 2,32 (s, SCH₃). ¹³C-NMR (25,2 MHz, CDCl₃): 190,8 (s, C(1)); 90,6 (s, schwach, C(2)); 51,0 (d, C(3)); 48,6 (t, C(4)); 16,0 (q, SCH₃). Anal. ber. für C₅H₆Cl₂OS (185,07): C 32,45, H 3,27, Cl 38,31, S 17,33; gef.: C 33,00, H 3,45, Cl 37,81, S 17,56.

Nach Behandlung von 13 mit Methode B konnte im GC und ^1H -NMR weder 15 noch zurückgewonnenes 13 gefunden werden.

4.2.4. 3-t-Butylthio-2,2-dichlorcyclobutanon (18)

Nach Methode A wurde aus 18,2 g (180 mmol) NEt_3 , 26,5 g (180 mmol) Cl_2CHCOCl in je 40 ml Hexan (während 1 Std. zugetropft) und 11,6 g (100 mmol) t-Butylvinylsulfid (16) in 120 ml Hexan, 29,5 g rohes 17 als rotgelbes Öl isoliert. Kristallisation einer Probe ergab analysenreinen Dichloressigsäure-(4',4'-dichlor-3'-t-butylthio)-cyclobut-1'-en-1'-ylester (17), Schmp. 44,2-46,0°. IR (CHCl_3): 1795s (C=O), 1635s (C=C). ^1H -NMR (CDCl_3 , 90 MHz): 6,1 (s, H-C(2)); 5,7 (d, $J=1,5$, H-C(2')); 4,4 (d, $J=1,5$, H-C(3')); 1,4 (s, 3 CH_3). Solvolyse von 12,2 g rohem 17 in 70 ml MeOH und Destillation bei 90-100°/0,1 Torr ergab 7,00 g 18 (75%) als farblose Flüssigkeit. IR (Film): 1815s (C=O). ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): 3,98 (dd, $J=10,2$, 10,2, H-C(3)); 3,60 (dd, $J=18,2$, 10,2, H-C(2)); 3,18 (dd, $J=18,2$, 10,2, H-C(2)); 1,44 (s, 3 CH_3). ^{13}C -NMR (25,2 MHz, CDCl_3): 191,1 (s, C(1)); 90,9 (s, C(2)); 50,1 (t, C(4)); 47,4 (d, C(3)); 44,3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 31,5 (q, 3 CH_3). Anal. ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{OS}$ (227,15): C 42,30, H 5,32, Cl 31,22, S 14,12; gef.: C 41,70, H 5,30, Cl 31,54, S 13,85.

4.2.5. 1-t-Butylthio-7,7-dichlorbicyclo[3.2.0]heptan-6-on (20)

Nach Methode B wurde aus 1,84 g (11,8 mmol) 19 [117], 2,66 g (41 mmol) $\text{Zn}(\text{Cu})$ und 1,90 g (10,5 mmol) Cl_3CCOCl in 50 ml trockenem Et_2O , während 13 h am Rückfluss und Destillation bei 80-90°/0,05 Torr 1,46 g

(50%) 20 als farblose Flüssigkeit isoliert, die sich beim Stehen verfestigte. Umkristallisation aus Pentan lieferte reines 20 als farblose Nadeln vom Schmp. 47,5-49,2°. IR (KBr): 1810s (C=O). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 3,60-3,63 (m, H-C(5)); 2,53-2,80 (m, 2 H); 2,02-2,20 (m, 2 H); 1,65-1,99 (m, 2 H). Anal. ber. für C₁₁H₁₆Cl₂OS (267,22): C 49,44, H 6,04, Cl 26,53, S 12,00; gef.: C 49,35, H 5,86, Cl 26,30, S 12,21.

4.2.6. 1-t-Butylthio-8,8-dichlorbicyclo[4.2.0]octan-7-on (22)

Methode B ergab aus 1,72 g (10 mmol) 21, 4,55 g (70 mmol) Zn(Cu) und 2,00 g (11 mmol) CCl₃COCl in 50 ml trockenem Et₂O, während 20 h am Rückfluss, ergaben nach Destillation im Kugelrohr bei 90-100°/0,01 Torr und Kristallisation in Pentan, 373 mg (30%) reines 22 als farblose Kuben vom Schmp. 87,8-89,5°. IR (KBr): 1800s (C=O). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 3,45-3,50 (m, HC(6)); 2,47-2,55 (m, 1 H); 1,95-2,04 (m, 1 H); 1,20-1,71 (m, 6 H); 1,48 (s, 3 CH₃). Anal. ber. für C₁₂H₁₈Cl₂OS (281,25): C 51,25, H 6,45, Cl 25,21, S 11,40; gef.: C 51,43, H 6,71, Cl 25,20, S 11,22.

4.2.7. 8,8-Dichlor-1-phenylthiobicyclo[4.2.0]octan-7-on (24)

Methode B ergab aus 1,90 g (10 mmol) 23, 2,66 g (41 mmol) Zn(Cu) und 2,00 g (11 mmol) Cl₃CCOCl in 30 ml trockenem Et₂O, während 16 h am Rückfluss, und Kristallisation in Pentan, 0,85 g (30% ([38]: 63%)) reines 24 als farblose Kuben vom Schmp. 70,2-71,2° ([38]: 70-72°). IR (KBr): 1805s (C=O). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 7,73-7,41 (m, 3 H-Ar); 7,60-7,65 (m, 2 H-Ar); 3,66-3,70 (m, 1 H-C(6)); 1,10-2,10 (m, 8 H). Anal. ber. für

$C_{14}H_{14}Cl_2OS$ (301,24): C 55,82, H 4,68, Cl 23,54, S 10,64; gef.: C 55,57, H 4,68, Cl 23,30, S 10,54.

4.3. Herstellung der 3-Thiocyclobutanone

4.3.1. Allgemeines Verfahren.

Zu einer Lösung des jeweiligen Dichlorcyclobutanons in AcOH-Pyridin (2:1) wurde während 20 Min. portionenweise Zinkstaub (Zn) eingetragen, danach weitere 45 Min. bei 40-50° gerührt, dann Et₂O zugegeben, mit H₂O, ges. NaHCO₃ und 1N HCl gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, eingedampft und die zurückbleibende Flüssigkeit durch Kugelrohrdest. gereinigt.

4.3.2. 3-Phenylthiocyclobutanon (25)

Aus 1,30 g (5,26 mmol) 12 und 0,70 g (11 mmol) Zn in 20 ml AcOH/Pyridin wurden nach Destillation bei 80-90°/0,01 Torr 0,76 g 25 (81%) als farbloses Öl erhalten, das sich beim Stehen zu Plättchen vom Schmp. 36,3-38,1° verfestigte: IR (KBr): 1790s (C=O). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 7,25-7,34 (m, 5 H-Ar); 3,94-4,08 (m, H-C(3)); 3,48-3,62 und 3,02-3,16 (m, H₂C(2) und H₂C(4)). ¹³C-NMR (25,2 MHz, CDCl₃): 203,6 (s, C=O); 135,4 (s, C(1')Ar; 129,3, 129,0 und 126,5 (je d, 5 C(Ar); 55,1 (t, C(2) und C(4)); 28,6 (d, C(3)). Anal. ber. für C₁₀H₁₀OS (178,25): C 67,38, H 5,65, S 17,99; gef.: C 67,07, H 6,09, S 18,27.

4.3.3. 3-Methylthiocyclobutanon (26)

Aus 0,46 g (2,5 mmol) 15 in 4 ml AcOH/Pyridin und 0,65 g (10 mmol) Zn wurden nach Destillation bei 60-70°/1 Torr 0,20 g reines 26 (70%) als farblose Flüssigkeit erhalten: IR (Film): 1790s (C=O). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 3,36-3,52 (m, 3 H); 2,96-3,06 (m, 2 H); 2,16 (s, 3 H). ¹³C-NMR (25,2 MHz, CDCl₃): 204,1 (s, C=O); 54,7 (t, C(2) und C(4)); 28,7 (d, C(3)) 15,5 (q, CH₃). Anal. ber. für C₅H₈OS (116,18): C 51,69, H 6,84, S 27,60; gef.: C 51,43, H 6,89, S 27,13.

4.3.4. 3-t-Butylthiocyclobutanon (27)

Aus 930 mg (4,1 mmol) 18 in 15 ml AcOH/Pyridin und 1,30 g (20 mmol) Zn wurden nach Destillation bei 50-60°/0,05 Torr 530 mg reines 27 (81%) als farblose Flüssigkeit erhalten: IR (Film): 1790s (C=O). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 3,41-3,64 (m, 3 H); 3,00-3,16 (m, 2 H); 1,36 (s, 3 CH₃). ¹³C-NMR (PND, DEPT, 50,4 MHz, CDCl₃): 205,5 (s, C=O); 56,8 (dn, C(2) und C(4)); 43,6 (s, C(CH₃)₃); 31,0 (up, 3 CH₃); 24,6 (up, C(3)). Anal. ber. für C₈H₁₄OS (158,26): C 60,71, H 8,92, S 20,26; gef.: C 60,31, H 8,93, S 19,97.

4.3.5. d₅-3-t-Butylthiocyclobutanon (d₅-27)

Eine Mischung aus 7,66 g (75 mmol) Essigsäureanhydrid, 1,50 g (75 mmol) D₂O und 5,5 ml Pyridin wurde zu 910 mg (4 mmol) 18 gegeben und während 20 Min. bei RT gerührt. Danach wurde das Gemisch mit Hexan extrahiert, die vereinigten Hexanphasen mit D₂O gewaschen und eingedampft. Der flüssige Rückstand (545 mg) wurde nochmals gleich mit Essigsäureanhydrid/D₂O/Pyridin behandelt, bevor 0,80 g Zn portionenweise während 10 Min.

eingetragen wurden. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch während 30 Min. bei 40-50° gehalten und mit Hexan extrahiert. Die vereinigten Hexanphasen wurden mit D₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und egedampft. Destillation des flüssigen Rückstands bei 50-60°/1 Torr ergab 153 mg (24%) d₅-27, das nach ¹H-NMR im Vergleich zur t-Butylgruppe am Ring zu 90 % deuteriert war.

4.3.6. 1-t-Butylthiobicyclo[3.2.0]heptan-6-on (28)

Aus 294 mg (1,1 mmol) 20 und 200 mg (3 mmol) Zn in 4 ml AcOH/Py wurden nach Destillation bei 60-70°/0,01 Torr 212 mg (98%) reines 28 als farblose Flüssigkeit erhalten. IR (Film): 1785s (C=O). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 3,49 (dd, J=18,3, 4,4, H_{exo}-C(7)); 3,30-3,40 (m, H-C(5)); 3,10 (dd, J=18,3, 3,2, H_{endo}-C(7)); 1,60-2,45 (m, 3 H₂C(2-4)); 1,42 (s, 3 CH₃). Anal. ber. für C₁₁H₁₈OS (198,33): C 66,62, H 9,15, S 16,17; gef.: C 66,48, H 9,34, S 16,05.

4.4. Herstellung der Methylvinylcyclobutanone

4.4.1. Allgemeines Verfahren

Tiglinsäurechlorid [97] und NEt_3 wurden separat aber gleichzeitig bei der angegebenen Temperatur während 15 Min. zum reinen Vinylsulfid getropft. Danach wurde mit Et_2O verdünnt, mit ges. NaHCO_3 und 1N HCl gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Überschüssiges Vinylsulfid wurde durch Destillation zurückgewonnen und der Rückstand chromatographisch aufgetrennt.

4.4.2. (l)- 29 und (u)-2-Methyl-3-phenylthio-2-vinylcyclobutanon (30)

Aus 1,20 g (10 mmol) Tiglinsäurechlorid und 1,01 g (10 mmol) NEt_3 bei 70-80° zu 5,80 g (50 mmol) 10 getropft, nach einer weiteren Stunde bei 70-80°, und anschliessender LC (B, Hexan/2% AcOEt) ergab aus der schneller wandernden Fraktion nach Destillation bei 80°/0,1 Torr 620 mg (28%) reines 29 als farblose Flüssigkeit IR (Film): 1785s (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 7,40-7,20 (m, 5 H-Ar); 5,92 (dd, $J=17,5$, 10,5, H-C(1'))); 5,16 (dd, $J=10,5$, ≈ 1 , $\text{H}_E\text{-C}(2')$); 5,15 (dd, $J=17,5$, ≈ 1 , $\text{H}_Z\text{-C}(2')$); 3,99 (dd, $J=7,3$, 8,9 H-C(3)); 3,55 (dd, $J=18,2$, 8,9, H-C(4)); 3,09 (dd, $J=18,1$ 7,3 H-C(4)); 1,39 (s, CH_3). Anal. ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{OS}$ (218,32): C 71,52, H 6,46, S 14,69; gef.: C 71,25, H 6,30, S 14,50. Die langsamer wandernde Fraktion ergab 310 mg (14%) 30: IR (Film): 1785s (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 7,35-7,20 (m, 5 H-Ar); 6,04 (dd, $J=16,9$, 11,0, H-C(1'))); 5,22 (dd, $J=11,0$, ≈ 1 , $\text{H}_E\text{-C}(2')$); 5,20 (dd, $J=16,9$, ≈ 1 , $\text{H}_Z\text{-C}(2')$); 3,76 (dd, $J=8,4$, 7,3 H-C(3)); 3,54 (dd, $J=17,9$, 8,4, H-C(4)); 3,13 (dd, $J=17,9$ 7,3,

H-C(4)); 1,41 (s, CH₃). Anal. ber. für C₁₃H₁₄OS (218,32): C 71,52, H 6,46, S 14,69; gef.: C 71,52, H 6,32, S 14,60.

4.4.3. (l)- 31 und (u)-3-t-Butylthio-2-methyl-2-vinylcyclobutanon (32)

Aus 1,20 g (10 mmol) Tiglinsäurechlorid und 1,01 g (10 mmol) NEt₃ bei 50-60° zu 5,80 g (50 mmol) 16 getropft, und anschliessend während 3 h bei 50-60° gehalten, ergab nach Destillation bei 60-70°/0,1 Torr 1,43 g (72%) farblose Flüssigkeit als ein Gemisch von 31 und 32 im Verhältnis von 85:15 nach ¹H-NMR. LC (A, Hexan/0,5% AcOEt) ergab aus der schneller wandernden Fraktion 31: IR (Film): 3090w, 1785s. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 5,88 (dd, J=17,4, 10,6, H-C(1')); 5,19 (dd, J=17,4, ≈1, H-C(2')); 5,17 (dd, J=10,6, ≈1, H-C(2')); 3,56-3,36 (m, H-C(3), H-C(4)); 3,10 (dd, J=15,9, 6,4, H-C(4)); 1,35 (s, 3 CH₃); 1,32 (s, CH₃). Anal. ber. für C₁₁H₁₈OS (198,33): C 66,62, H 9,15, S 16,17; gef.: C 66,86, H 9,02, S 15,90.

Aus der langsamer wandernden Fraktion 32: IR (Film): 3080w, 1785s. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 6,03 (dd, J=17,4, 10,6, H-C(1')); 5,20 (dd, J=10,6, ≈1, H-C(2')); 5,12 (dd, J=17,4, ≈1, H-C(2')); 3,44 (dd, J=15,7, 7,5, H-C(4)); 3,24 (dd, J=7,5, 7,5, H-C(3)); 3,10 (dd, J=15,7, 7,5, H-C(4)); 1,36 (s, CH₃); 1,35 (s, 3 CH₃). Anal. ber. für C₁₁H₁₈OS (198,33): C 66,62, H 9,15, S 16,17; gef.: C 66,60, H 8,90, S 16,04.

5. Oxidation der Sulfide

5.1. Allgemeines Verfahren

Zu einer Lösung des Sulfids in CH_2Cl_2 (0,5 mmol/ml) wurden bei -40 bis -50° während 15 Min. eine Lösung von *m*-Chlorperbenzoesäure (mCPBS) in CH_2Cl_2 (0,3-0,5 mmol/ml) zugetropft. Es wurden weitere 15-30 Min. gerührt bevor man das Reaktionsgemisch innerhalb 1/2 h auf RT erwärmen liess. Falls nicht anders beschrieben, wurde die Reaktionslösung mit Et_2O verdünnt und mit ges. NaHCO_3 gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Rohprodukt wurde aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

5.2. 3-Phenylsulfinylcyclobutanon (33)

Aus 453 mg (2,54 mmol) 25 und 520 mg (3,0 mmol) mCPBS wurden 461 mg (94%) 33 als farblose Nadeln vom Schmp. $54,1-55,2^\circ$ (Hexan/ Et_2O) erhalten: IR (KBr): 1790s (C=O), 1050m (S=O). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 7,50-7,70 (m, 5 H-Ar); 3,20-3,80 (m, 4 H); 2,70-2,85 (m, 1 H). Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ (194,25): C 61,83, H 5,19, S 16,51; gef.: C 61,54, H 5,14, S 16,22.

5.3. 3-Phenylsulfonylcyclobutanon (34)

Aus 178 mg (1 mmol) 25 und 415 mg (2,4 mmol) mCPBS wurden 178 mg 34 (85%) als Nadeln vom Schmp. $106,0-106,5^\circ$. (Hexan/ Et_2O) erhalten. IR

(KBr): 1795s (C=O), 1305s u. 1150s (SO₂). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 7,90-8,00 (m, 2 H-Ar); 7,60-7,75 (m, 3 H-Ar); 3,80-3,95 (m, 1 H); 3,60-3,75 (m 2 H); 3,20-3,40 (m 2 H). Anal. ber. für C₁₀H₁₀O₃S (210,25): C 57,13, H 4,79, S 15,25; gef.: C 57,17, H 5,12, S 15,16.

5.4. 3-Phenylsulfonylbutanolid (35)

Wurden wie für 33 beschrieben 3 Moläquiv. mCPBS zugegeben, so erhielt man nach Kristallisation in Et₂O/CHCl₃ 35 in 80% Ausbeute als Nadeln vom Schmp. 136,0-137,3°. IR (KBr): 1780s (C=O), 1310s u. 1185s u. 1150 s (SO₂). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 7,90-8,00 (m, 2 H-Ar); 7,60-7,85 (m, 3 H-Ar); 4,75 (dd, J=11,5, 5,5 H-C(4)); 4,50 (dd, J=11,5 8,5 H-C(4)); 4,00-4,20 (m, H-C(3)); 3,04 (dd, J=16,0, 5,5 H-C(2)); 2,72 (dd, J=16,0, 8,5 H-C(2)). Anal. ber. für C₁₀H₁₀O₄S (226,25): C 53,09, H 4,46, S 14,17; gef.: C 52,92, H 4,29, S 14,39;

5.5. 3-t-Butylsulfinylcyclobutanon (36)

Aus 210 mg (1,33 mmol) 27 und 298 mg (1,73 mmol) mCPBS wurden 199 mg (87%) 36 als farblose Nadeln vom Schmp. 79,5-80,0° (Et₂O/Hexan) erhalten. IR (KBr): 1790s (C=O), 1030s u. 1015s (S=O). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 3,87-4,01 (m, 1 H); 3,55-3,30 (m, 3 H); 3,10-2,96 (m, 1 H). Anal. ber. für C₈H₁₄O₂S (174,26): C 55,15, H 8,10, S 18,40; gef.: C 55,30, H 8,40, S 18,00.

5.6. 3-Methylsulfinylcyclobutanon (37)

Zu einer Lösung von 116 mg (1 mmol) 26 in 5 ml CH_2Cl_2 wurden bei -70° bis -60° 25 ml bei -80° mit O_3 gesättigtes CH_2Cl_2 gegeben. Danach liess man auf RT erwärmen. Entfernen des Lösungsmittels ergab 140 mg öliges Rückstand, der sofort weiter verarbeitet wurde, da er sich beim Stehen bei RT zunehmend braun verfärbte. IR (Film): 1790s (C=O), 1045s (S=O). $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 3,0-4,0 (m, H-C(3), $\text{H}_2\text{-C}(2)$, $\text{H}_2\text{-C}(4)$); 2,50 (s, H_3C).

5.7. 2-Methyl-3-phenylsulfonyl-2-vinylbutanolid (38)

Aus 110 mg (0,50 mmol) 29 und 355 mg (2,0 mmol) mCPBS wurden 114 mg (86%) 38 als Nadeln vom Schmp. 109,4-110,0 ($\text{Et}_2\text{O}/\text{AcOEt}$) erhalten. IR (KBr): 3090w, 3070w, 1780s (C=O), 1585w, 1230s u. 1150s (SO_2). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 7.94-7.87 (m, 2 H-Ar), 7.76-7.57 (m, 3 H-Ar), 6,10 (dd, $J=17,2$, 10,8, HC(1')); 5,41 (dd, $J=17,2$, 0,6, $\text{H}_Z\text{-C}(2')$); 5,12 (dd, $J=10,8$, 0,6, $\text{H}_E\text{-C}(2')$); 3,78 (dd, $J=9,8$, 8,7, H-C(3)); 3,13 (dd, $J=17,6$, 9,8, H-C(2)); 2,64 (dd, $J=17,6$, 8,7, H-C(2)); 1,86 (s, CH_3). Anal. ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ (266,32): C 58,68, H 5,30, S 12,04; gef.: C 58,90, H 5,47, S 11,84.

5.8. 2-Methyl-3-phenylsulfonyl-2-vinylcyclobutanon (39)

Aus 100 mg (0,46 mmol) 30 und 190 mg (1,1 mmol) mCPBS wurden 122 mg farblores hoch viskoses Öl erhalten, das nach $^1\text{H-NMR}$ 70% reines 39 (75%

Ausbeute) enthielt. IR (Film): 1790s (C=O), 1320/1310s u. 1150s (SO₂). ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 8,0-7,8 (m, 2 H_{Ar}); 7,7-7,5 (m, 3 H_{Ar}); 6,45 (dd, J=17, 11, H-C(1')); 5,25 (d, J=11, H_E-C(2')); 5,20 (d, J=17, H_Z-C(2')); 3,0-3,9 (m, H₂C(2), HC(3)); 1,35 (s, H₃C).

5.9. (I,u)- 40 und (I,l)-3-Phenylsulfinyl-2-methyl-2-vinylcyclobutanon (41)

Aus 219 mg (1,0 mmol) 29 und 207 mg (1,2 mmol) mCPBS wurden 270 mg zähes farbloses Öl isoliert, dessen Reinheit nach ¹H-NMR 76% betrug und die beiden Sulfoxide 40 und 41 im Verhältnis 63:37 aufwies. LC (A, Hexan/20% AcOEt) ergab nach Kristallisation (Hexan/Et₂O) der schneller wandernden Fraktion 40 als farblose Nadeln vom Schmp. 86,1-86,8°. IR (KBr): 1785s (C=O), 1640w (C=C), 1045s (S=O); 935s, 760s. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 7.50-7,65 (m, 5 H-Ar), 5,91 (dd, J=17,0, 10,9, HC(1')); 5,20 (d, br. J=10,9, H_E-C(2')); 5,18 (d, br. J=17,5, H_Z-C(2')); 3,98 (dd, J=18,1, 7,3, H_{cis}-C(4)); 3,30 (dd, J=8,9, 7,3, H-C(3)); 2,85 (dd, J=18,1, 8,9, H_{trans}-C(4)); 1,64 (s, CH₃). Anal. ber. für C₁₃H₁₄O₂S (234,32): C 66,64, H 6,02, S 13,68; gef.: C 66,53, H 6,00, S 13,69.

Kristallisation (Hexan/Et₂O) der langsamer wandernden Fraktion ergab 41 als farblose Nadeln vom Schmp. 59,5-61,0°. IR (KBr): 1785s (C=O), 1640w (C=C), 1045s u. 1035s (S=O), 935m, 760s. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 7.68-7,77 (m, 2 H-Ar); 7,50-7,59 (m, 3 H-Ar); 5,94 (dd, J=17,3, 10,6, HC(1')); 5,30 (d, br. J=17,3, H_Z-C(2')); 5,20 (d, br. J=10,6, H_E-C(2')); 3,57 (dd, J=9,4, 8,0, H-C(3)); 3,09 (dd, J=18,1, 8,0, H_{cis}-C(4)); 2,82 (dd, J=18,1, 9,4, H_{trans}-C(4)); 1,73 (s, CH₃). Anal. ber. für C₁₃H₁₄O₂S (234,32): C 66,64, H 6,02, S 13,69; gef.: C 66,90, H 6,20, S 13,50.

5.10. (u,u)- 42 und (u,l)-2-Methyl-3-phenylsulfinyl-2-vinylcyclobutanon
(43)

Aus 217 mg (1,0 mmol) 30 und 207 mg (1,2 mmol) mCPBS wurden 247 mg zähes farbloses Öl isoliert, dessen Reinheit nach $^1\text{H-NMR}$ 85% betrug und die beiden Sulfoxide 42 und 43 im Verhältnis 48:52 aufwies. LC (A, Hexan/20% AcOEt) ergab nach Kristallisation (Hexan/Et₂O) der schneller wandernden Fraktion 42 als farblose Nadeln vom Schmp. 78,7-79,8°. IR (KBr): 1790s (C=O), 1640w (C=C), 1045s u. 1035s (S=O); 755s. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl₃): 7,50-7,65 (m, 5 H-Ar), 6,29 (dd, J=17,2, 10,5, H-C(1')); 5,37 (dd, J=10,5, 0,7, H_E-C(2')); 5,33 (dd, J=17,2, 0,7, H_Z-C(2')); 4,02 (dd, J=17,8, 7,3, H_{cis}-C(4)); 3,14 (dd, J=8,7, 7,3, H-C(3)); 2,93 (dd, J=17,8, 8,7, H_{trans}-C(4)); 1,39 (s, CH₃). Anal. ber. für C₁₃H₁₄O₂S (234,32): C 66,64, H 6,02, S 13,69; gef.: C 66,35, H 6,18, S 13,41.

Kristallisation (Hexan/Et₂O) der langsamer wandernden Fraktion ergab 43 als farblose Nadeln vom Schmp. 82,2-84,1°. IR (KBr): 1785s (C=O), 1640w (C=C), 1035s u. 1025s (S=O), 755s, 690s. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl₃): 7,66-7,74 (m, 2 H-Ar); 7,50-7,58 (m, 3 H-Ar); 6,39 (dd, J=17,3, 10,6, H-C(1')); 5,40 (dd, J=10,6, 0,7, H_E-C(2')); 5,31 (dd, J=17,3, 0,7, H_Z-C(2')); 3,36 (dd, J=8,8, 8,3, H-C(3)); 3,11 (dd, J=17,8, 8,3, H_{cis}-C(4)); 2,78 (dd, J=17,8, 8,8, H_{trans}-C(4)); 1,46 (s, CH₃). Anal. ber. für C₁₃H₁₄O₂S (234,32): C 66,64, H 6,02, S 13,69; gef.: C 66,49, H 5,86, S 13,85.

5.11. (1,u)- 44 und (1,l)-3-t-Butylsulfinyl-2-methyl-2-vinylcyclobutanon
(45)

Aus 100 mg (0,50 mmol) 31 und 108 mg (0,63 mmol) mCPBS wurden 112 mg eines farblosen Festkörpers isoliert, dessen Reinheit nach $^1\text{H-NMR}$ 85% betrug und die beiden Sulfoxide 44 und 45 im Verhältnis 66:34 aufwies. LC (A, Hexan/30% AcOEt) ergab nach Umkristallisation (Hexan/AcOEt) der schneller wandernden Fraktion 44 als farblose Nadeln vom Schmp. 101,5-102,2°. IR (KBr): 1785s (C=O), 1640w (C=C), 1035s u. 1025s (S=O). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 5,91 (dd, $J=17,3, 10,6$, HC(1')); 5,18 (d, br. $J=10,6$, H_E -C(2')); 5,15 (d, br. $J=17,3$, H_Z -C(2')); 4,04 (dd, $J=18,2, 8,1$, H_cis -C(4)); 3,36 (dd, $J=9,0, 8,1$, H-C(3)); 2,92 (dd, $J=18,2, 9,0$, H_trans -C(4)); 1,50 (s, CH_3); 1,23 (s, 3 CH_3). Differenz NOE(Multipl., in % eines H der CH_3): 5,91 (dd, 3,9); 5,18 (dd, 0,42); 5,15 (dd, 2,20); 4,04 (dd, 1,97); 3,36 (dd, 0,99). Anal. ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$ (214,33): C 61,64, H 8,47, S 14,96; gef.: C 61,94, H 8,28, S 14,67.

Umkristallisation (Hexan/AcOEt) der langsamer wandernden Fraktion ergab 45 als farblose Nadeln vom Schmp. 96,4-97,3°. IR (KBr): 1790s (C=O), 1640w (C=C), 1045s u. 1035s (S=O). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 5,93 (dd, $J=17,4, 10,5$, HC(1')); 5,29 (dd, $J=17,5, 0,8$, H_Z -C(2')); 5,15 (dd, $J=10,5, 0,8$, H_E -C(2')); 3,47 (dd, $J=9,1, 8,8$, H-C(3)); 3,22 (dd, $J=17,5, 8,8$, H_cis -C(4)); 3,03 (dd, $J=17,5, 9,1$, H_trans -C(4)); 1,68 (s, CH_3); 1,27 (s, 3 CH_3). Differenz NOE(Multipl., in % eines H der CH_3): 5,93 (dd, 3,45); 5,29 (dd, 1,44); 5,15 (dd, 0,54); 3,47 (dd, 0,78); 3,22 (dd, 1,88). Anal. ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$ (214,33): C 61,64, H 8,47, S 14,96; gef.: C 61,90, H 8,68, S 14,75.

5.12. (u,u)- 46, und (u,l)-3-t-Butylsulfinyl-2-methyl-2-vinylcyclobutanon (47)

Aus 60 mg (0,30 mmol) 32 und 60 mg (0,35 mmol) mCPBS wurden 68 mg farbloser Festkörper isoliert, dessen Reinheit nach $^1\text{H-NMR}$ 70% betrug und die beiden Sulfoxide 46 und 47 im Verhältnis 45:55 aufwies. LC (A, Hexan/30% AcOEt) ergab nach Kristallisation (Hexan/Et₂O) der schneller wandernden Fraktion 46 als farblose Nadeln vom Schmp. 101,3-103,3°. IR (KBr): 1780s (C=O), 1645w (C=C), 1030s u. 1015s (S=O). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃): 6,14 (dd, J=17,2, 10,7, H-C(1')); 5,30 (d, br. J=10,6, H_E-C(2')); 5,22 (d, br. J=17,2, H_Z-C(2')); 4,08 (dd, J=18,1, 8,1, H_{cis}-C(4)); 3,10 (dd, J=8,7, 8,1, H-C(3)); 2,95 (dd, J=18,1 8,7, H_{trans}-C(4)); 1,39 (s, CH₃); 1,20 (s, 3 CH₃). Differenz NOE (Multipl., in % eines H der CH₃): 6,14 (dd, 1,65); 5,30 (dd, 0,13); 5,22 (dd, 3,45); 4,08 (dd, 0,30); 3,10 (dd, 5,73). Anal. ber. für C₁₁H₁₈O₂S (214,33): C 61,64, H 8,47, S 14,96; gef.: C 61,36, H 8,21, S 15,42.

Umkristallisation (Hexan/Et₂O) der langsamer wandernden Fraktion ergab 47 als farblose Nadeln vom Schmp. 120,2-120,8°. IR (KBr): 1790s (C=O), 1630w (C=C), 1060s u. 1030s (S=O). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃): 6,38 (dd, J=17,5, 10,6, H-C(1')); 5,30 (dd, J=10,5, <0,5, H_E-C(2')); 5,20 (dd, J=17,0, <0,5, H_Z-C(2')); 3,20-3,30 (m, H_{cis}-C(4), H-C(3)); 3,00 (dd, J=17,3, 6,5, H_{trans}-C(4)); 1,43 (s, CH₃); 1,26 (s, 3 CH₃). Differenz NOE (Multipl., in % eines H der CH₃): 6,38 (dd, 3,18); 5,30 (d, 0,21); 5,20 (dd, 1,20); 3,20 (dd, J=9,6, 6,4 5,18). Anal. ber. für C₁₁H₁₈O₂S (214,33): C 61,64, H 8,47, S 14,96; gef.: C 61,49, H 8,64, S 14,82.

5.13. 1-t-Butylsulfinyl-7,7-dichlorbicyclo[3.2.0]heptan-6-on (48)

Aus 54 mg (0,2 mmol) 20 und 43 mg (0,25 mmol) mCPBS wurden 47 mg (83%) 48 als farblose Nadeln vom Schmp. 99,3-100,4° (Hexan/Et₂O) erhalten. IR (KBr): 1810s (C=O), 1040s (S=O). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 4,36 (d, br. J=6,6, H-C(5)); 1,6-2,7 (m, H₂C(2), H₂C(3), H₂C(4)); 1,42 (s, 3 CH₃). Anal. ber. für C₁₁H₁₆Cl₂O₂S (283,22): C 46,65, H 5,69, Cl 25,04, S 11,32; gef.: C 46,50, H 5,49, Cl 25,33, S 11,32.

5.14. 1-t-Butylsulfinylbicyclo[3.2.0]heptan-6-on (49)

Aus 40 mg (0,2 mmol) 28 und 44 mg (0,26 mmol) mCPBS wurden 39 mg (90%) 49, farblose Nadeln eines Diastereomerengemisches erhalten, das nach ¹H-NMR ein Verhältnis von 70:30 aufwies. Schmp. 134,2-135,6° (Et₂O/CH₂Cl₂). IR (KBr): 1790s (C=O), 1035s u. 1025s (S=O). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) Diastereomerengemisch: 4,20 (dd, J=17,7, 3,4, H_{exo}-C(7) vom (l,l)-Isomer); 4,00 (m, H-C(5)); 3,36 (ddd, J=18,3, 3,7, 0,9, H_{exo}-C(7) vom (l,u)-Isomer); 2,90 (dd, J=18,4, 3,3, H_{endo}-C(7) vom (l,u)-Isomer); 2,63 (dd, J=17,7, 3,1, H_{endo}-C(7) vom (l,l)-Isomer); 1,60-2,20 (m, H₂C(2), H₂C(3), H₂C(4)); 1,32 und 1,29 (je s, 3 H₃C). Anal. ber. für C₁₁H₁₈O₂S (214,33): C 61,64, H 8,47, S 14,96; gef.: C 60,82, H 8,27, S 14,70.

5.15. 3-t-Butylsulfinyl-2,2-dichlorcyclobutanon (50)

Aus 454 mg (2 mmol) 18 und 431 mg (2,5 mmol) mCPBS wurden 290 mg (60%) 50 als farblose Nadeln vom Schmp. (Et₂O/AcOEt) 120-121° (subl. ab 115°) erhalten. IR (KBr): 1810s (C=O), 1040s (S=O). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 4,21 (dd, J=18,4, 9,0, H_{cis}-C(2)); 3,86 (dd, J=10,2, 9,0, H-C(3)); 3,29 (dd, J=18,4, 10,2, H_{trans}-C(2)); 1,30 s, 3 CH₃). Anal. ber. für C₈H₁₂Cl₂O₂S (243,15): C 39,25, H 4,97, S 13,19, Cl 29.16; gef.: C 39,52, H 5,09, S 13,01, Cl 28,80.

6. Herstellung der Cyclobutenone 51, 52, 53 und 54

6.1. Cyclobutenon (51)

6.1.1. Aus 3-Phenylselenylcyclobutanon (59)

Zu einer Lösung von 113 mg (0,5 mmol) 59 in 0,5 ml CDCl_3 wurde bei -40° eine Lösung von 112 mg (0,65 mmol) mCPBS in 0,8 ml CDCl_3 zugetropft. Danach liess man auf RT erwärmen und rührte weitere 15 Min. Flüchtige Anteile wurden bei RT/1Torr abgezogen und in einer Kühlfalle (-190°) abgefangen. Zur aufgetauten farblosen Lösung wurden 5 μl CH_2Cl_2 als Standard zur Ausbeutebestimmung zugegeben. Das ^1H -NMR dieser Lösung zeigte reines Cyclobutenon (51) [35] in 80% Ausbeute. ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): 8,22 (dt, $J=2,7$, 0,7, H-C(3)); 6,16 (dt, $J=2,7$, 0,7, H-C(2)); 3,34 (dd, $J=0,7$, H₂C(4)).

6.1.2. Aus 3-Phenylsulfinylcyclobutanon (33)

Zu einer Lösung von 35 mg (0,14 mmol) Ph_2SiCl_2 und 28 mg (0,28 mmol) NEt_3 in 1 ml CDCl_3 wurde bei 0° eine Lösung von 45 mg (0,23 mmol) 33 in 0,5 ml CDCl_3 getropft. Danach wurde 1 h bei RT gerührt. Es wurden weitere 70 mg (0,28 mmol) Ph_2SiCl_2 zugegeben bevor die bei RT/1Torr flüchtige Anteile abgezogen und bei -190° abgefangen wurden. Das ^1H -NMR der aufgetauten farblosen Lösung zeigte nur Cyclobutenon (51) in 75% Ausbeute gegen CH_2Cl_2 als Standard.

6.1.3. Aus 3-Methylsulfinylcyclobutanon (37)

Nach der unter 6.1.2 beschriebenen Methode zeigte eine Lösung von 70 mg (0,28 mmol) Ph_2SiCl_2 , 61 mg (0,60 mmol) NEt_3 und 73 mg (0,55 mmol) 37 in 1 ml CDCl_3 und 5 μl CH_2Cl_2 nach 1 h bei 60° im $^1\text{H-NMR}$ Cyclobutenon (51) in 25% Ausbeute.

6.2. 4,4-Dichlorcyclobutenon (52)

6.2.1. Oxidative Elimination der Dichlor-3-thiocyclobutanone 12 und 15

6.2.1.1. Allgemeines Verfahren

Zur Lösung des Dichlor-3-thiocyclobutanons in CH_2Cl_2 (0,2-0,3 mmol/ml) wurde bei -40° während 10 Min. eine Lösung von 1 Moläquiv. mCPBS in CH_2Cl_2 (0,2-0,3 mmol/ml) getropft. Nach 15 Min. wurde das Lösungsmittel ohne zu erwärmen unter reduziertem Druck abgezogen und das Dichlorcyclobutenon anschliessend kontinuierlich während 1 h bei 70-80° und 15 Torr aus dem farblosen festen Rückstand herausdestilliert.

6.2.1.2. Aus 2,2-Dichlor-3-phenylthiocyclobutanon (12)

Aus 247 mg (1 mmol) 12 und 216 mg (1,25 mmol) mCPBS wurden 97 mg (71%) reines 52 als farblose stechend riechende Flüssigkeit erhalten. UV (Cyclohexan): 213 (3500). IR (Film): 1800s (C=O), 1615m (C=C), 1090 u. 1050m (C-H), 850s (C-Cl). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 8,40 (d, $J=3,0$, HC(3)); 6,60 (d, $J=3,0$, HC(2). Anal. ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}$ (136,97): C 35,08, H 1,51, Cl 51,76; gef.: C 35,07, H 1,51, Cl 51,45.

6.2.1.3. Aus 2,2-Dichlor-3-methylthiocyclobutanon (15)

Aus 185 mg (1 mmol) 15 und 216 mg (1,25 mmol) mCPBS wurden 123 mg farblose Flüssigkeit erhalten, die nach $^1\text{H-NMR}$ 52 zu 70% enthielt (62% Ausbeute). Als einzige Verunreinigungen waren im $^1\text{H-NMR}$ die erwarteten Disproportionierungsprodukte der Methansulfensäure [94] ersichtlich [95].

6.2.2. Aus 3-t-Butylthio-2,2-dichlorcyclobutanon (18)

Zu einer Lösung von 227 mg (1 mmol) 18 in 1 ml CH_2Cl_2 wurde bei -40° eine Lösung von 216 mg (1,25 mmol) mCPBS in 3 ml CH_2Cl_2 getropft. Man liess auf RT erwärmen und gab 360 mg Acrylsäure zu. Danach wurde 2 Tage unter Feuchtigkeitsausschluss bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Et_2O verdünnt, mit 20 ml 0,1 M Boraxlösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurden bei Normaldruck über eine 5 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert. Destillation des Rückstands bei $60-70^\circ/15$ Torr ergab 96 mg (70%) reines 52.

6.2.3. Aus dem 3-t-Buthylthiocyclobutenylester 17

Zu einer Lösung von 338 mg (1 mmol) 17 in 1 ml CH_2Cl_2 wurde bei -40° eine Lösung von 432 mg (2,5 mmol) mCPBS in 4 ml CH_2Cl_2 getropft. Danach liess man auf -10° erwärmen und gab tropfenweise NEt_3 100 mg (1 mmol) zu. 10 Min. nach beendeter Zugabe wurden 212 mg Diphenylessigsäure zugegeben und 20 Min. bei RT gerührt. Die bei RT und 0,01 Torr abgezogenen flüchtigen Bestandteile ergaben nach Entfernen der Lösungsmittel über eine 5 cm Vigreux-Kolonne bei Normaldruck und Destillation des Rückstands im Kugelrohr bei $60-70^\circ/15$ Torr 59 mg (43%) reines 52.

6.3. 8,8-Dichlorbicyclo[4.2.0]oct-1, Δ^6 -en-7-on (53)

6.3.1. Aus 8,8-Dichlor-1-phenylthiobicyclo[4.2.0]octan-7-on (24)

Nach der unter 6.2.1.1. beschriebenen Methode wurde aus 90 mg (0,3 mmol) 24 und 62 mg (0,35 mmol) mCPBS und nach 1 h bei 70-80°/0,01 Torr 43 mg (75%) reines 53 als farblose Flüssigkeit erhalten. UV (EtOH): 223 (8500). IR (Film): 1790s (C=O), 1640s (C=C), 770s, 640s. ¹H-NMR(90 MHz, CCl₄): 2,5-2,7 (m, 2 H); 2,2-2,4 (m, 2 H); 1,7-2,0 (m, 4 H). Anal. ber. für C₈H₈Cl₂O (191,06): C 50,29, H 4,22, Cl 37,11; gef.: C 50,33, H 4,44, Cl 37,01.

6.3.2. Aus 8,8-Dichlor-1-t-butylthiobicyclo[4.2.0]octan-7-on (22)

Zu einer Lösung von 57 mg (0,2 mmol) 22 in 1 ml CH₂Cl₂ wurde bei -40° 42 mg (0,24 mmol) mCPBS in 2 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach 15 Min. liess man auf RT erwärmen, verdünnte das Reaktionsgemisch mit Et₂O, extrahierte mit ges. NaHCO₃ und trocknete über Na₂SO₄. Die erhaltene farblose Flüssigkeit ergab nach LC (A, Hexan/1% Et₂O/1% CCl₄) und Destillation im Kugelrohr bei 50-60°/0,1 Torr 30 mg (80%) reines 53 als farblose Flüssigkeit.

6.4. 4-Methyl-4-vinylcyclobutenon (54)

6.4.1. Aus 4-Methyl-3-phenylselenenyl-4-vinylcyclobutanon (60)

Zu einer Lösung von 133 mg (0,5 mmol) 60 in 1 ml CH₂Cl₂ wurde bei -50° eine Lösung von 122 mg (0,5 mmol) mCPBS in 1,5 ml CH₂Cl₂ getropft. Danach liess man auf RT erwärmen. Die Reaktionslösung wurde mit CH₂Cl₂ verdünnt, mit ges. NaHCO₃ gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde ohne erwärmen bei 15 Torr abgezogen. Destillation (RT/0,01 Torr) des Rückstands ergab 52 mg (95%) farblose Flüssigkeit, die nach ¹H-NMR aus einem 8:2 Gemisch von 54 und p-Kresol [121] bestand. Eigenschaften von 54: IR (Film): 1765s (C=O), 1635w (C=C), 825m, 740m. ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): 8,1 (d, J=3, HC(3)); 6,2 (d, J=3, HC(2)); 5,9 (dd, J=18,0 10,5, H-C(1')); 5,1 (d, J=10,5, H_E-C(2')); 5,05 (d, J=18,0, H_Z-C(2')); 1,35 (s, CH₃).

7. Ketenadditionen an Phenylvinylselenid (56)

7.1. Herstellung von 56

Nach [96] modifiziert: In eine Lösung von Phenylselenenylbromid, nach [48] durch Eintropfen von 4,55 g (42 mmol) Br_2 in eine Lösung von 13,3 g (42 mmol) Diphenyldiselenid in 100 ml THF hergestellt, wurde bei RT Ethylen eingeleitet bis die anfänglich rotbraune Farbe nach hellgelb umschlug. Danach wurde 10,1 g (90 mmol) $t\text{-BuOK}$ in solchen Portionen zugegeben, dass das Reaktionsgemisch gerade leicht am Rückfluss blieb. Nach Erkalten auf RT wurde eingedampft, der Rückstand in 100 ml Hexan aufgenommen, die unlöslichen Anteile abzentrifugiert und die Lösung eingedampft. Destillation des Rückstandes im Kugelrohr bei $60\text{-}70^\circ/2$ Torr ([98]: $70^\circ/3,5$ Torr) ergab 12,2 g (82%) (56) als farblose Flüssigkeit, deren $^1\text{H-NMR}$ mit dem in [99], [122] beschriebenen übereinstimmte.

7.2. Herstellung von 3-Phenylselenenylcyclobutanon (59)

Zu einer Lösung aus 7,33 g (40 mmol) Phenylvinylselenid (56) in 60 ml trockenem Hexan, wurden 8,10 g (80 mmol) NEt_3 und 11,8 g (80 mmol) Cl_2HCCOCl je in 40 ml trockenem Hexan während 3 Std. zugetropft. Nach einer weitem Std. Rühren bei RT wurde das Gemisch mit ges. NaHCO_3 und 1N HCl gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, und eingedampft. Zu 2,06 g des Rohprodukts in 20 ml THF und 0,50 g H_2O wurden 1,50 g Zn(Cu) -Pulver [34] gegeben und während einer Stunde am Rückfluss gehalten. Danach wurde mit Et_2O verdünnt, mit 1N HCl gewaschen und über MgSO_4 getrocknet und eingedampft LC (A, Hexan/5% AcOEt) ergab 550 mg (32%) reines 59 als farbloses Öl. IR (Film): 1785s (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 7,3-7,6 (m, 5 H-Ar); 3,95-4,10 (m, H-C(3)); 3,50-3,70 und

3,10-3,25 (m, H₂C(2) und H₂C(4)). ¹³C-NMR (25,2 MHz, CDCl₃): 204,5 (s, C=O) 133,4, 129,3, 127,7 (je d, 5 C, Ar); 129,7 (s, Se-C(Ar)), 56,0 (t, 2 C, C(2) und C(4)); 21,9 (d, C(3)) Anal. ber. für C₁₀H₁₀OSe (225,15): C 53,35, H 4,48; gef.: C 53,58, H 4,72.

Zu einem Gemisch aus 1,83 g (10 mmol) 56 und 10,6 g Zn(Cu) in 50 ml trockenem Et₂O wurde unter Rückfluss während 30 Minuten eine Lösung von 1,82 g (10 mmol) Cl₃CCOCl in 20 ml Et₂O getropft. Nach 60 Min. am Rückfluss wurden 1,62 g (90 mmol) H₂O, 5,20 g Zn(Cu) [34] und 20 ml THF zugegeben. Nach einer weiteren Stunde am Rückfluss wurde von den Zn-Rückständen abdekantiert, die org. Phase mit H₂O und ges. NaHCO₃ gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. LC (A, Hexan/5% AcOEt) des öligen Rohproduktes (1,71 g) ergab 0,67 g 59 (32%).

7.3. (l)- 60 und (u)-2-Methyl-3-phenylselenyl-2-vinylcyclobutanon (61)

Es wurden 5,06 g (50 mmol) NEt₃, 6,58 g (55 mmol) Tiglinsäurechlorid [97] und 68 ml (500 mmol) Phenylvinylselenid (56) in einem zugeschmolzenen Bombenrohr (45 cm x Ø 22 mm) gut gemischt und während 4 h auf 140° erwärmt. Die erkaltete Galerte wurde in Hexan aufgenommen, mit H₂O gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Überschüssiges 56 wurde bei 60-70°/1 Torr abdestilliert. Der Rückstand wurde über Kieselgel filtriert. LC (B, Hexan/1% AcOEt) ergab aus der schneller wandernden Fraktion nach Destillation bei 70-80°/0,01 Torr 2,61 g (20%) reines 60 als farblose Flüssigkeit. IR (Film): 1785s (C=O); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 7,48-7,56 (m, 2 H-Ar); 7,28-7,34 (m, 3 H-Ar); 5,88 (dd, J=17,6, 10,4, H-C(1')); 5,12 (dd, J=10,4, ≈0,7, H_E-C(2')); 5,11 (dd, J=17,6, ≈0,7, H_Z-C(2')); 4,02 (dd, J=9,3, 7,5, H-C(3)); 3,56 (dd, J=18,3, 9,3, H-C(4)); 3,17 (dd, J=18,3 7,5,

H-C(4)); 1,40 (s, CH₃). Anal. ber. für C₁₃H₁₄OSe (265,22): C 58,87, H 5,32; gef.: C 59,07, H 5,41. Die langsamer wandernde Fraktion ergab 1,27 g (10%) 61: IR (Film): 1785s (C=O); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 7,48-7,54 (m, 2 H-Ar); 7,26-7,32 (m, 3 H-Ar); 6,01 (dd, J=17,1, 10,9, H-C(1')); 5,23 (dd, J=10,9, ≈1, H_E-C(2')); 5,20 (dd, J=17,1, ≈1, H_Z-C(2')); 3,76 (dd, J=8,5, 7,5, H-C(3)); 3,56 (dd, J=18,0, 8,5, H-C(4)); 3,13 (dd, J=18,0, 7,5, H-C(4)); 1,37 (s, CH₃). Anal. ber. für C₁₃H₁₄OSe (265,22): C 58,87, H 5,32; gef.: C 59,05, H 5,30.

8. Cyclobutenone via Chlor-(phenylselenenyl)-keten Additionen

8.1. Herstellung von 2-Chlor-2-phenylselenylacetylchlorid (64)

Nach [103] wurden zu 17,24 g (90 mmol) Phenylselenenylchlorid in 100 ml CH_2Cl_2 9,4 ml (90 mmol) Diazoessigsäureäthylester bei RT tropfenweise zugegeben. Die hellgelb gewordene Lösung wurde während 30 Min. bei RT gerührt und das Lösungsmittel anschliessend am Vakuum abgezogen. Der nach GC reine ölige Rückstand (97%) wurde bei 0° zu 50 ml trockenem MeOH getropft. Hierauf wurden 18,9 g (110 mmol) trockenes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in 140 ml MeOH bei -10 bis -0° zugetropft und 30 Min. bei 0° gerührt. Das Lösungsmittel wurde ohne Erwärmen am Vakuum abgezogen und der gelbliche pulverige Rückstand mit trockenem Et_2O gewaschen. Das nun farblose Pulver wurde mit 100 ml trockenem Benzol versetzt und bei 0° 13,6 ml (187 mmol) Thionylchlorid zugetropft. Anschliessend liess man auf RT erwärmen und rührte 1 h bevor innerhalb von 30 Min. auf 80° erwärmt und bei dieser Temperatur eine weitere Stunde gerührt wurde. Das erkaltete Gemisch wurde vom Festkörper abfiltriert und eingeengt. Destillation im Kugelrohr bei 80-90°/0,01 Torr ergab 15,2 g 64 (50%) als schwach gelbe Flüssigkeit. IR (Film): 3070w, 1790s (C=O), 1585m, 1475m, 1440m, 980s, 720s. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 7,3-7,7 (m, 5 H-Ar); 5,6 (s, H-C(2)).

8.2. Chlor-(phenylselenyl)-keten Additionen

8.2.1. Allgemeines Verfahren

Säurechlorid 64 und NEt_3 wurden separat und gleichzeitig unter den angegebenen Bedingungen während 10 Min. zum Ketenophil getropft. Falls nicht anders beschrieben wurde wie folgt aufgearbeitet: Das Reaktionsgemisch wurde mit Et_2O verdünnt und mit 1N HCl und ges. NaHCO_3 gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet.

8.2.3. (u,l)- (68) und (u,u)-7-Chlor-7-phenylselenylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (69)

Aus 815 mg (3 mmol) 64 und 304 mg (3 mmol) NEt_3 , bei 50° zu 7,5 ml Cycloocten getropft und 1 h bei 50° gerührt, wurden 1100 mg braunes Öl isoliert. Nach Filtration über Kieselgel (Hexan) wurden 690 mg (67%) eines leicht gelben Festkörpers erhalten. LC (A, Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}/\text{CCl}_4$ = 98:1:1) ergab aus der schneller wandernden Fraktion 573 mg (u,l)-10-Chlor-10-phenylselenylbicyclo[6.2.0]decan-9-on (66) als farblosen Festkörper. Umkristallisation aus Hexan bei -20° ergab farblose, kurze Nadeln vom Schmp. $82,5\text{--}83,4^\circ$. IR (KBr): 1785s ($\text{C}=\text{O}$), 745s , 695s . $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 7,60–7,67 (m, 2 H-Ar); 7,26–7,46 (m, 3 H-Ar); 3,76 (ddd, $J=12,0, 9,7, 2,5$, H-C(8)); 2,61 (ddd, $J=11,4, 9,7, 1,5$, H-C(1)); 1,05–2,10 (m, 12 H). $^{77}\text{Se-NMR}$ (CDCl_3 , 76,3 MHz, $\text{PhSeSePh}=475\text{ppm}$ [107]): 580,3 (d, $J=15$); selektiv ^1H -entkoppelt bei 2,6 ppm ($^1\text{H-NMR}$): 580,3 (s); bei 7,7 ppm ($^1\text{H-NMR}$): 580,3 (d, $J=15$). Anal. ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{ClOSe}$ (341,74): C 56,24, H 5,60, Cl 10,37; gef.: C 55,99, H 5,68, Cl 10,30.

Die langsamer wandernde Fraktion ergab 114 mg (u,u)-10-Chlor-10-phenylselenylbicyclo[6.2.0]decan-9-on (**67**) als farblosen Festkörper. Umkristallisation aus Hexan bei -20° ergab farblose, kurze Nadeln vom Schmp. 89,5-90,5°. IR (KBr): 1780s (C=O), 750m, 695s. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 7,60-7,66 (m, 2 H-Ar); 7,27-7,48 (m, 3 H-Ar); 3,34 (ddd, J=11,0, 11,0, 2,4, H-C(8)); 2,80 (ddd, J=12,1, 11,0, 2,1, H-C(1)); 1,05-2,35 (m, 12 H). ⁷⁷Se-NMR (CDCl₃, 76,3 MHz, PhSeSePh=475ppm [107]): 463,7 (d, J=4,2); selektiv ¹H-entkoppelt bei 2,8 ppm(¹H-NMR): 463,7 (s); bei 7,7 ppm(¹H-NMR): 463,7 (d, J=4,2). Anal. ber. für C₁₆H₁₉ClOSe (341,74): C 56,24, H 5,60, Cl 10,37; gef.: C 55,95, H 5,64, Cl 10,20.

8.2.3. (u,l)- (**68**) und (u,u)-7-Chlor-7-phenylselenylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**69**)

Aus 1203 mg (4,5 mmol) **64** und 456 mg (4,5 mmol) NEt₃, bei RT zu 990 mg Cyclopentadien in 20 ml trockenem Et₂O getropft und 1 h bei RT gerührt, wurden 1225 mg gelbe Flüssigkeit isoliert. Filtration über Kieselgel (Hexan/10% Et₂O) ergab 1095 mg (80%) farblose Flüssigkeit, die nach ¹H-NMR aus einem Gemisch von **68** und **69** im Verhältnis 1 : 3 bestand. LC(A, Hexan/Et₂O/CCl₄ = 98:1:1) ergab nach Kristallisation aus Hexan bei -20° aus der schneller wandernden Fraktion (u,u)-7-Chlor-7-phenylselenylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**69**) als farblose Plättchen vom Schmp. 61,7-62,4°. IR (KBr): 1780s (C=O), 1440m, 1070s, 740s. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 7,69-7,76 (m, 2 H-Ar); 7,27-7,40 (m, 3 H-Ar); 6,02-6,08 und 5,84-5,90 (m, H-C(2) und H-C(3)); 4,30 (ddd, J=9,8, 8,1, 2,0, H-C(5)); 3,92-3,84 (m, H-C(1)); 2,81-2,95 (m, 1 H); 2,48-2,65 (m, 1 H). ⁷⁷Se-NMR (CDCl₃, 76,3 MHz, PhSeSePh=475ppm [107]): 473,7 (s). Anal. ber. für C₁₃H₁₁ClOSe (297,65): C 52,46, H 3,73, Cl 11,91; gef.: C 52,43, H 3,63, Cl 11,80.

Die langsamer wandernde Fraktion ergab nach Kristallisation aus Hexan bei -20° (u,l)-7-Chlor-7-phenylselenylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (68) als farblose Nadeln vom Schmp. $42,7-43,8^{\circ}$. IR (KBr): $1780s$ (C=O), $1440m$, $750s$, $735s$, $700m$. 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): $7,65-7,71$ (m, 2 H-Ar); $7,31-7,49$ (m, 3 H-Ar); $5,97-6,03$ (m, 1 H); $5,78-5,84$ (m, 1 H); $4,25$ (ddd, $J=8,4, 6,7, 1,3$, H-C(5)); $3,74-3,80$ (m, H-C(1)); $2,70-2,83$ (m, 1 H); $2,43-2,59$ (m, 1 H). ^{77}Se -NMR ($CDCl_3$, $76,3$ MHz, $PhSeSePh=475ppm$ [107]): $552,1$ (d, $J=9,1$); selektiv 1H -entkoppelt bei $3,8$ ppm (1H -NMR): $552,1$ (s). Anal. ber. für $C_{13}H_{11}ClOSe$ (297,65): C 52,46, H 3,63, Cl 11,80; gef.: C 52,60, H 3,49, Cl 11,75.

8.2.4. (u,l)- 70 und (u,u)-7-Chlor-7-phenylselenyl-2-oxabicyclo[3.2.0]heptan-6-on (71)

Aus 783 mg ($2,9$ mmol) 64 und 297 mg ($2,9$ mmol) NEt_3 , 1 h bei RT in 6 ml Dihydrofuran wurden $0,97$ g gelbes Öl isoliert, das nach 1H -NMR 70 und 71 im Verhältnis von $55:45$ aufwies. LC(B, Hexan/ 3% AcOEt) ergab aus der schneller wandernden Fraktion 217 mg (25%) (u,u)-7-Chlor-7-phenylselenyl-2-oxabicyclo[3.2.0]heptan-6-on (71) als Öl, das sich verfestigte. Schmp. $89,0-89,5^{\circ}$ nach Umkristallisation aus Hexan/ CCl_4 bei -20° . IR (KBr): $1785s$ (C=O), $1440m$, $1100s$, $750s$, $700m$. 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): $7,71-7,78$ (m, 2 H-Ar); $7,29-7,42$ (m, 3 H-Ar); $4,86$ (d, $J=6,6$, H-C(1)); $4,17-4,39$ (m, 3 H); $2,39-2,50$ (m, 1 H); $1,97-2,15$ (m, 1 H). ^{77}Se -NMR ($CDCl_3$, $76,3$ MHz, $PhSeSePh=475ppm$ [107]): $457,3$ (s). Anal. ber. für $C_{12}H_{11}ClO_2Se$ (301,63): C 47,78, H 3,68, Cl 11,75; gef.: C 48,00, H 3,95, Cl 11,50.

Die langsamer wandernde Fraktion ergab 266 mg (30%) (u,l)-7-Chlor-7-phenylselenyl-2-oxabicyclo[3.2.0]heptan-6-on (70) als

farblosen Festkörper. Schmp. 75,7-76,9° nach Umkristallisation aus Hexan/
CCl₄ bei -20°. IR (KBr): 1785s (C=O), 1445m, 1095s, 805m, 750s, 695m.
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 7,64-7,68 (m, 2 H-Ar); 7,32-7,50 (m, 3 H-Ar);
4,72 (d, J=5,1, H-C(1)); 4,18-4,29 (m, 2 H); 3,85 (ddd, J=12,2, 9,3, 5,3,
H-C(3)); 2,23-2,32 (m, 1 H); 1,88-2,08 (m, 1 H). Anal. ber. für
C₁₂H₁₁ClO₂Se (301,63): C 47,78, H 3,68, Cl 11,75; gef.: C 47,68, H 3,91,
Cl 11,60.

8.3. 10-Chlorbicyclo[6.2.0]dec-1, Δ^{10} -en-9-on (72)

Zu einer Lösung von 171 mg (0,5 mmol) 66 in 1 ml CH_2Cl_2 wurde bei -40° eine Lösung von 112 mg (0,65 mmol) mCPBS in 1 ml CH_2Cl_2 getropft. Danach liess man während ca. 1 h auf RT erwärmen. Das Gemisch wurde mit Et_2O verdünnt, mit gesättigter NaHCO_3 gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der Rückstand, eine gelbe Flüssigkeit (147 mg) ergab mit LC (A, Hexan/3% AcOEt) 90 mg (97 %) reines 72 als farblose Flüssigkeit, die sich in wenigen Tagen bei RT braun färbte. UV (EtOH): 244 (6800). IR (Film): 1785s (C=O), 1605s (C=C), 1460m. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 3,43-3,50 (m H-C(8)); 2,82 (dddd, $J=16,8, 9,2, 3,6, 1,0$, H-C(2)); 2,55 (dddd, $J=16,8, 7,6, 3,3, 1,2$, H-C(2)); 2,0-1,4 (m, 10 H). Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ClO}$ (184,67): C 65,04, H 7,09, Cl 19,20; gef.: C 63,93, H 7,21, Cl 18,00.

9. Diels-Alder Additionen

9.1. 4,4-Dichlorcyclobutenon (52) mit Cyclopentadien

9.1.1. (l,u,l)- 75 und (u,u,u)-4,4-Dichlortricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-7-en-3-on (76)

Ein Gemisch aus 300 mg Cyclopentadien und 210 mg (1,5 mmol) 52 wurde während 15 h bei RT stehengelassen. Nach GC-A waren 75 und 76 im Verhältnis von 85:15 vorhanden. Trennung mit LC (A, Hexan/2% AcOEt) und Destillation im Kugelrohr bei 60-70°/0,5 Torr lieferte aus der schneller wandernden Fraktion 210 mg (70%) (l,u,l)-4,4-Dichlortricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-7-en-3-on (75) als farblose Flüssigkeit, deren IR- und ¹H-NMR-Spektrum identisch waren mit denen in [109] beschriebenen.

Die langsamer wandernde Fraktion ergab 30 mg (10%) (u,u,u)-4,4-Dichlortricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-7-en-3-on (76) als farblose Flüssigkeit, die sich beim Stehen verfestigte: Schmp 41,1-42,2°. IR (Film): 3070w, 1810s (C=O), 760s, 665s. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 6,22 (d, J=1,7 H-C(7) und H-C(8)); 4,27 (dd, J=8,2, 5,4, H-C(2)); 3,53 (dd, J=8,2, 4,6, H-C(5)); 3,34-3,37 (m, H-C(1)); 3,16-3,21 (m, H-C(6)); 1,81 (td, J=8,8, 1,4, H_{anti}-C(9)); 1,54 (d, J=8,8 H_{syn}-C(9)). Anal. ber. für C₉H₈Cl₂O (203,07): C 53,25, H 3,97; gef.: C 53,39, H 4,10.

9.2. 4,4-Dichlorcyclobutenon (52) mit Furan

9.2.1. (u,u,u)-4,4-Dichlor-9-oxatricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-7-en-3-on (77)

Eine Lösung von 176 mg (1,28 mmol) 52 und 230 mg (3,4 mmol) Furan in 2 ml CH₂Cl₂ wurde während 17 Tagen bei RT stehengelassen. Eindampfen und

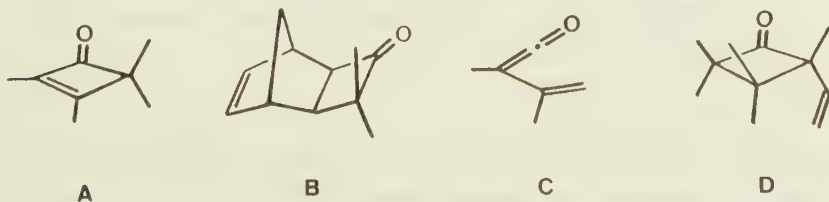
Destillation des Rückstands bei 70-80°/0,01 Torr ergab 175 mg (67%) (u,u,u)-4,4-Dichlor-9-oxatricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-7-en-3-on (77) als farblose Flüssigkeit: IR (Film): 3010w, 1810s (C=O). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 6,59-6,45 (m, 2 H-C(7) und H-C(8)); 5,43 (d, J=1,6, H-C(1)); 5,34 (d, J=1,4, H-C(6)); 3,77 (dd, J=5,9, 0,5, H-C(2)); 3,10 (d, J=5,9, H-C(5)); Anal. ber. für C₈H₆Cl₂O₂ (205,04): C 46,86, H 2,95, Cl 34,58; gef.: C 46,58, H 2,92, Cl 34,29.

F. ZUSAMMENFASSUNG DER WICHTIGSTEN RESULTATE

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit neuen Methoden zur Herstellung von Cyclobutenonen **A**. Diese sind von synthetischer Bedeutung, da sie potentiell:

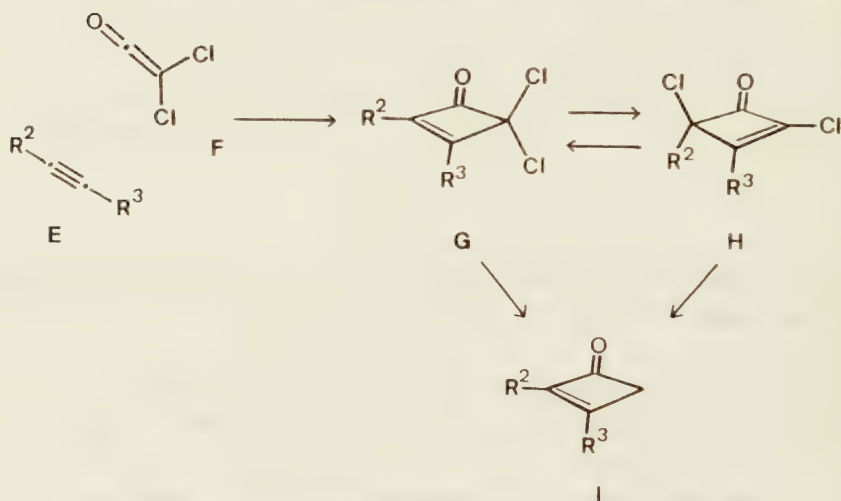
- a) als Dienophile in Diels-Alder Reaktionen zu **B** eingehen und
- b) elektrocyclisch zu Vinylketenen **C** umlagern, welche ihrerseits via [2+2]-Cycloadditionen zu **D** weiter reagieren.

In beiden Fällen entstehen Cyclobutanone (**B** und **D**), welche wegen ihrer Spannung und je nach Substitution zu nützlichen Produkten weiter umlagern können.



Alle hier behandelten Zugänge zu Cyclobutenonen **A** basieren auf Ketenadditionen, die den Vierring in einem Reaktionsschritt bilden.

1. Bei der an sich bekannten Addition von Acetylenen E an Dichlorketene F wurde eine Umlagerung der Produkte G zu H gefunden.



2. Durch die Reduktion der Chloratome in G und H, die nach Literatur bis auf einen Fall nicht gelungen war und dort als schwierige Aufgabe bezeichnet worden war, wurden 3-monoalkyl- resp. 2,3-dialkylsubstituierte Cyclobutenone I auf einfache Art zugänglich gemacht.

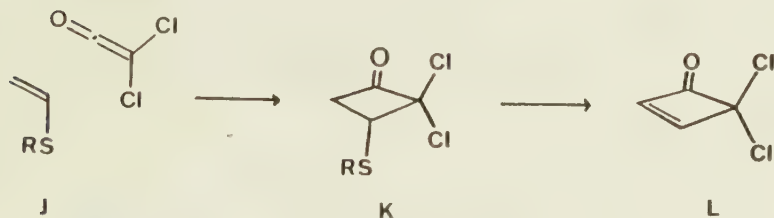
Mit allen Methoden zur Herstellung von Cyclobutenonen durch Addition von Acetylenen an Ketene oder Ketenäquivalente sind

a) die Muttersubstanz Cyclobutenon,

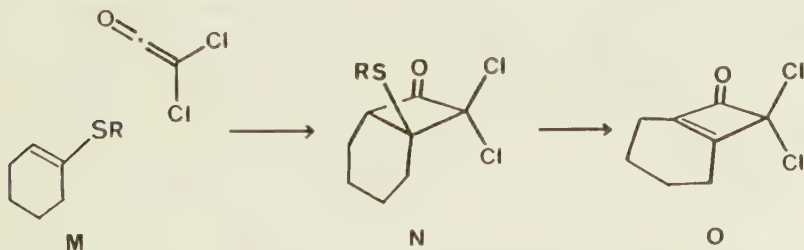
b) Cyclobutenone mit anelliertem Sechs- oder kleineren Ringen nicht zugänglich.

Dies wurde durch Addition von Ketene an Doppelbindungen mit leicht eliminierbaren Resten RX umgangen. Durch den regioselektiven Verlauf der Cycloaddition wurde RX in β -Stellung eingebaut. Danach wurde die Doppelbindung zum Cyclobutenon durch Elimination von RX eingeführt.

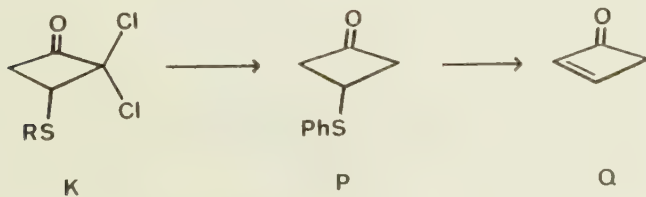
3. Addition von Dichlorketen an Vinylsulfide J ergab Dichlorcyclobutane K, die nach Oxidation des Schwefels zum Sulfoxid bereits unterhalb RT spontan zum unbekannten 4,4-Dichlorcyclobutenon L eliminierten.



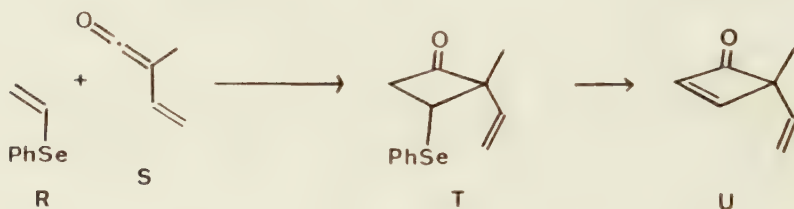
4. Oxidative Elimination des S-Substituenten aus den Addukten N von Dichlorketen an Cyclohexenylsulfid M lieferte das unbekannte Dichlorcyclobutenon O.



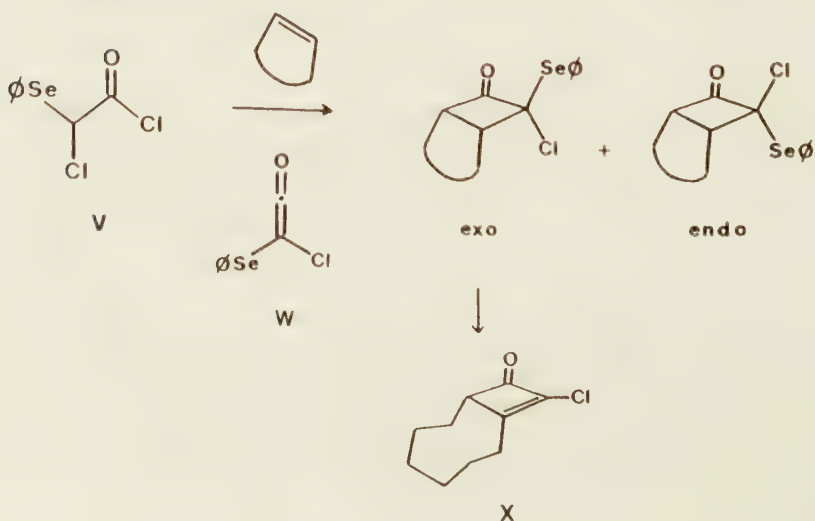
5. Reduktive Entfernung der Cl-Atome im Addukt K (R=Ph) und Elimination des Sulfoxids von P ergab Cyclobutenon Q selbst. Diese Synthese erfordert nur halb soviel Schritte wie die einzige bisher bekannte.



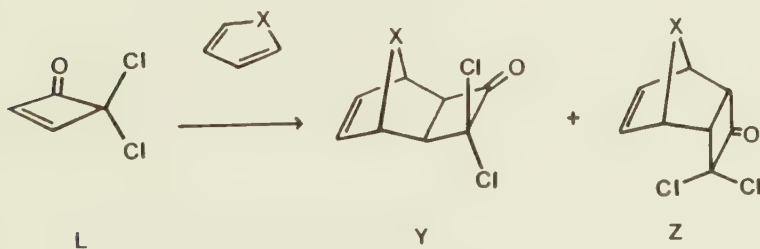
6. Addition von Methylvinylketen **S** an Phenylvinylselenid **R** lieferte das Selenid **T**. Oxidative Elimination via sein nicht isoliertes Oxid ergab das bisher unbekannte 4-Methyl-4-vinylcyclobutenon **U**.



7. Das α -Phenylselenenylacetylchlorid **V** wurde als Vorläufer des bisher unbekannten Ketens **W** hergestellt. **W** wurde an drei Cycloolefine addiert. Von den hauptsächlich entstandenen *exo*-Selen konfigurierten Addukten wurde das mit einem achthgliedrigen Ring anellierte durch Elimination des Selenoxids in das entspr. Cyclobutenon **X** überführt. Damit wurde eine neue Methode ausgearbeitet, die es erlaubt, gleichzeitig mit der Bildung des Cyclobutanons Substituenten einzuführen, die für weitere Transformationen verwendet werden können.



8. Im Hinblick auf eine synthetische Verwendbarkeit des 4,4-Dichlorcyclobutenons **L** wurde seine Reaktionsweise als Dienophil in [4+2]-Cycloadditionen mit Furan ($X=O$) und Cyclopentadien ($X=CH_2$) getestet. In beiden Fällen addierte **L** bei RT im Gegensatz zu anderen Dienophilen *exo*-spezifisch. Mit Furan wurde nur das *exo*-Addukt **Y** ($X=O$) gebildet, mit dem reaktiveren Cyclopentadien entstanden **Y** und **Z** ($X=CH_2$) im Verhältnis von 7:1.



G. L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

-
- [1] J. F. W. Keana, H. R. Taneja, M. Erion, *Synth. Comm.*, **12**, 167 (1982).
- [2] M. F. Semmelhack, in "Strategies and Tactics in Org. Synthesis", (T. Lindberg Ed.) Academ. Press, New York 1984, S. 201.
- [3] M. Ishitsuka, T. Kusumi, H. Kakisawa, *J. Org. Chem.*, **48**, 1937 (1983).
- [4] E. N. Marvell, in "Thermal Electrocyclic Reactions" (H. H. Wasserman Ed.), Academ. Press New York, 1980 S. 146.
- [5] L. J. Smith, H. H. Hoehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1181 (1941).
- [6] J. D. Roberts, G. B. Kline, H. R. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4765 (1953).
- [7] E. F. Jenny, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2005 (1956).
- [8] J. Durey, E. F. Jenny, K. Schenker, R. B. Woodward, *Helv. Chim. Acta*, **45**, 600 (1962).
- [9] H. Mayr, Diss., Universität München, 1974. R. Huisgen, H. Mayr, *J. C. S. Chem. Comm.* **1976**, 55-59.
- [10] R. L. Danheiser, St. K. Gee, H. Sard, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 7670 (1982).
- [11] R. Huston, *Vinylketens as Synthons for Bicyclic Systems*, Diss., Universität Zürich, 1982. R. Huston, M. Rey, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, **65**, 451 (1982).
- [12] R. L. Danheiser, St. K. Gee, *J. Org. Chem.*, **49**, 1672 (1984).
- [13] P. L. Fishbein, H. W. Moor, *J. Org. Chem.*, **50**, 3226 (1985).
- [14] J. O. Karlsson, Naghi v. Nguyen, L. D. Foland, H. W. Moor, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3392 (1985).
- [15] O. Kikuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1669 (1982).

- [16] W. Kirmse, N. G. Rondan, K. N. Houk, J. Am. Chem. Soc., 106, 7989 (1984).
- [17] T. R. Kelly, R. W. McNutt, Tetrahedron Lett., 1975, 285.
- [18] H.-D. Martin, A. Oftring, R. Iden, Tetrahedron Lett., 23, 841 (1982).
- [19] H.-D. Martin, R. Iden, F.-J. Mais, G. Kleefeld, A. Steigel, B. Fuhr, O. Rümmele, A. Oftring, E. Schwichtenberg, Tetrahedron Lett., 24, 5469 (1983).
- [20] C. Schmit, S. Sahraoui-Taleb, E. Differding, G. C. Dehass-De Lombaert, L. Ghosez, Tetrahedron Lett., 25, 5043 (1984).
- [21] H. H. Wasserman, J. U. Piper, E. V. Dehmlow, J. Org. Chem., 38, 1451 (1973).
- [22] siehe in [21] zitierte Literatur, E. Lindstaed, R. W. Förster, Chem. Berichte, 116, 509 (1983).
- [23] B. Rosebeck, J.F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pay-Bas, 81, 549 (1962).
- [24] J. Ficini, M. Claeys, J. C. Depezay, Tetrahedron Lett., 1973, 3357. J. Ficini, J. Besseyre M. Claeys, Bull. soc. chim. France, 1975, 1809.
- [25] D. C. England, C. G. Krespan, J. Org. Chem., 35, 3308 (1970).
- [26] M. D. Gheorg, C. Draghici, L. Stanescu, M. Avram, Tetrahedron Lett., 1973, 9.
- [27] A. Hassner, J. Dillon jr., J. Org. Chem., 48, 3382 (1983).
- [28] R. L. Danheiser, H. Sard, Tetrahedron Lett., 24, 23 (1983).
- [29] H. Knoche, Liebigs Ann. Chem. 722, 232 (1969).
- [30] A. Krebs, H. Kimling, Ann. Chem. 1974, 2074.
- [31] H. N. C. Wong, F. Sondheimer, R. Goodin, R. Breslow, Tetrahedron Lett., 1976, 2715.
- [32] siehe in [20] zitierte Literatur.
- [33] H. Mayr, R. Huisgen, Angew. Chem., 87, 491 (1975).
- [34] L. R. Krepski, A. Hassner, J. Org. Chem. 43, 3173 (1978).
- [35] J. B. Sieja, J. Am. Chem. Soc., 93, 2481 (1971).
- [36] J. M. Conia, J. L. Ripoll, Bull. Soc. Chim. France, 1963, 755.

- [37] P. Buttinelli, M. A. Loreto, L. Pellacani, P. A. Tardella, J. Chem. Research (S), 1985, 158.
- [38] L. S. Liebeskind, S. L. Baysdon, Tetrahedron Lett., 25, 1747 (1984).
- [39] L. S. Liebeskind, S. L. Baysdon, M. S. South, S. Iyer, J. P. Leeds, Tetrahedron, 41, 5839 (1985).
- [40] J. M. Berge, M. Rey, A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta, 65, 2230 (1982).
- [41] D. Bellus, Synthesis of Highly Oxidized Cyclobutanes via [2+2]-Cycloaddition Reactions of Ketenes, in "Oxocarbons" (R. West Ed.), Acad. Press, New York 1980, S. 169.
- [42] A. J. Paine, Tetrahedron Lett., 25, 135 (1984).
- [43] G. Maas, Liebigs Ann. Chem., 686, 55 (1965).
- [44] B. Corbel, J. M. Decesare, T. Durst, Can. J. Chem. 56, 505 (1978).
- [45] T. Takeda, T. Tsuchida, K. Ando, T. Fujiwara, Chem. Lett., 1983, 549.
- [46] W. Ried, H. Kohl, Synthesis, 1979, 542; A. H. Schmidt, W. Ried, H. Geldemeister, Liebigs Ann. Chem., 1976, 705; A. H. Schmidt, W. Ried, Synthesis, 1978, 1.
- [47] B. M. Trost, Chem. Reviews 78, 363 (1978); B. M. Trost, Acc. Chem. Res., 11, 453 (1978); D. Seebach, M. Teschner, Chem. Ber., 109, 1601, (1976).
- [48] J. Reich, J. M. Renga & I. L. Reich, J. Am. Chem. Soc., 97, 5434 (1975).
- [49] M. Ishida, T. Minami, T. Agawa, J. Org. Chem., 44, 2067 (1979); M. Lissel, J. Chem. Res. (S), 1982, 286; B. M. Trost, A. Bridges, J. Am. Chem. Soc., 98, 5017 (1976); E. Nakamura, I. Kuwajima, J. Am. Chem. Soc., 99, 961 (1977); B. M. Trost, J. Ippen, W. C. Vladuchick, J. Am. Chem. Soc., 99, 8116 (1977).
- [50] T. Cohen, D. Ouelette, A. Senaratue, Lin-Chen-Yu, Tetrahedron Lett., 22, 3377 (1981).

- [51] H. Kwart, T. J. George, R. Louw, W. Ultee, J. Am. Chem. Soc., 100, 3927 (1978).
- [52] J. R. Shelton, K. E. Davis, Int. J. Sulfur Chem., 8, 197-216 (1973).
- [53] J. L. Kice, in Adv. in Phys. Org. Chem., 17, (Gold, Bethell Ed.) Acad. Press, New York 1980, S. 261; D. R. Hogg, in "Compreh. Org. Chem." (Barton & Ollis Ed.), 3, Pergamon Press, Oxford 1979, S. 261.
- [54] F. A. Davis, R. H. Jenkins, S. Q. A. Rizvi, S. G. Yocklovich, J. Org. Chem., 46, 3467 (1981); E. Block, J. O'Connor, J. Am. Chem. Soc., 96, 3921 (1974).
- [55] D. N. Jones, T. P. Kogan, P. & J. Murray-Rust, R. F. Newton, J. Chem. Soc. Perkin 1, 1982, 1325; D. N. Jones, T. P. Kogan, R. F. Newton, J. Chem. Soc. Perkin 1, 1982, 1333 D. N. Jones, D. R. Hill, D. A. Lewton, Ch. Sheppard, J. Chem. Soc., Perkin I, 1977, 2106.
- [56] B. M. Trost, T. N. Salzmann, J. Am. Chem. Soc., 98, 4887 (1976).
- [57] D. W. Emerson, T. J. Kornski, J. Org. Chem., 34, 4115 (1969); J. R. Shelton, K. E. Davis, Int. J. Sulfur Chem., 8, 197 (1973).
- [58] R. D. G. Cooper, F. L. Jose, J. Am. Chem. Soc., 92, 2575 (1970).
- [59] T. S. Chou, Tetrahedron Lett., 1974, 725 F. A. Davis, A. J. Friedmann, J. Org. Chem., 41, 897 (1976).
- [60] I. Ager, D. H. R. Barton, D. G. T. Greig, G. Lucente, P. G. Sammes, M. V. Taylor, J. Chem. Soc., Perkin Trans 1, 1973, 1187.
- [61] J. L. Herrmann, M. H. Berger, R. H. Schlessinger, J. Am. Chem. Soc., 95, 7923 (1973).
- [62] J. R. Shelton, K. E. Davis, J. Am. Chem. Soc., 89, 718 (1967).
- [63] J. R. Shelton, K. E. Davis, Int. J. Sulfur Chem., 8, 205 (1973).
- [64] T. Nishio, Y. Omote, Synthesis, 1980, 392.
- [65] H. J. Reich, Acc. Chem. Res., 12, 22 (1979); H. J. Reich, in "Oxidation in Org. Chemistry" (W. S. Trahanovsky Ed.), 5C, Acad. Press New York, 1978, S 1; D. Liotta, Acc. Chem. Res., 17, 28 (1984).

- [66] M. Rey, U. A. Huber, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, **51**, 3583 (1968).
- [67] H. Bauer, J. Buddrus, W. Auf der Heyde, W. Kimpenhaus, *Angew. Chem.*, **97**, 860 (1985); G. E. Hawkes, R. A. Smith, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.*, **39**, 1276 (1974).
- [68] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Stuttgart, 1979, S. 35.
- [69] M. C. Caserio, H. E. Simmons, A. E. Johnson, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3102 (1960).
- [70] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibel, W. Simon, *Tabellen zur Strukturklärung org. Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, Springer Heidelberg 1976, S. 1125.
- [71] G. Mehta, H. S. Prakash Rao, *Synth. Comm.*, **15**, 991 (1985).
- [72] J. L. Dillon jr. *The Synthesis and Reactions of Dichloro- and Phenylchloroketen*, Diss., State Univ. New York, 1983.
- [73] Max Rey unveröffentlichte Resultate.
- [74] R. H. Hasek, P. G. Gott, J. C. Martin, *J. Org. Chem.*, **29**, 1239 (1964).
- [75] W. T. Brady *Tetrahedron*, **37**, 2949 (1981).
- [76] D. Bellus, H.-P. Fischer, H. Greuter, P. Martin, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 1784 (1978).
- [77] M. D. Gehorghiu, L. Parvulescu, C. Draghici, M. Elian, *Tetrahedron* **37**, Supl. **1**, 143 (1981).
- [78] D. Jackson, M. Rey, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, **66**, 2330 (1983).
- [79] T. DoMinh, O. P. Strausz, *J. Chem. Soc.*, **92**, 1766 (1970).
- [80] B. M. Trost, M. J. Bogdanowicz, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5321 (1975); R. F. Newton, A. H. Wadsworth, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1982**, 823.
- [81] J. Drabowicz, M. Mikolajczyk, *Org. Prep. Proced. Int.*, **14**, 45 (1982).

- [82] T. Durst, in "Comprehensiv Org. Chem." (Barton & Ollis Ed.) 3, Pergamon Press, Oxford 1979, S. 121.
- [83] D. Barnard, J. Chem. Soc., 1957, 4547.
- [84] M. B. Rubin, J. Chem. Education, 41, 388 (1964).
- [85] P. S. Bailey, Ozonation in Org. Chem., 39 II, (Wasserman), Acad. Press, New York, 1982, S. 206.
- [86] H. J. Hediger, Infrarotspektroskopie, Methoden d. Analyse in der Chemie 11, Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt 1971.
- [87] Y. Caoni, A. Tomazic, J. Org. Chem., 50, 2949 (1985).
- [88] S. Oae, Historical Development of Sulfur Bonding, in "Org. Sulfur Chemistry", Stud. in Org. Chem., 19 (F. Bernardi Ed.), Elsevier Amsterdam, 1985, S. 29.
- [89] B. Braillon, J. Salaün, J. Gore, J.-M. Conia, Bull. Soc. Chim. Fr., 1964, 1981.
- [90] C. Riche, Acta Cryst., B40, 587 (1974); R. Hoge, J. Jager, K. Fischer, Cryst. Struct. Comm., 6, 287 (1977); P. Martin, H. Greuter, G. Rihs, T. Winkler, D. Bellus, Helv. Chim. Acta, 64, 2571 (1981).
- [91] C. Iwata, K. Hattori, S. Uchida, T. Iamanashi, Tetrahedron Lett., 256, 2995 (1984).
- [92] R. D. G. Cooper, P. V. DeMarco, J. C. Cheng, N. D. Jones J. Am. Chem. Soc., 91, 1408 (1969).
- [93] M. Poje, M. Sikirica, I. Vickovic, M. Bruvo, Tetrahedron Lett., 21, 3089 (1980).
- [94] R. E. Penn, E. Block, L. K. Revelle, J. Am. Chem. Soc., 100, 3622 (1978).
- [95] T. L. Moor, D. E. O'Connor, J. Org. Chem., 31, 3587 (1966).
- [96] S. Raucher, J. Org. Chem., 42, 2950 (1977).
- [97] M. Rey, E. Dunkelblum, R. Allain, A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta, 53, 2159 (1970).
- [98] R. A. McClelland & M. Leung, J. Org. Chem., 45, 187 (1980).
- [99] W. F. Reynolds, R. A. McClelland, Can.J. Chem., 55, 536 (1977).

- [100] L. Ghosez, M. J. O'Donnell, *Pericyclic Reactions* **2**, Org. Chemistry, **35**, (Marchand, Lehr Ed.) Acad. Press, New York, 1977 S. 80.
- [101] E. Cossemment, R. Binamé, L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 997. A. Borgana, S. Caffagi, P. Schenone, *J. Heterocycl. Chem.*, **14**, 249 (1977).
- [102] P. Michel, M. O'Donnell, R. Binamé, A. M. Hesbain-Frisque, L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 2577 (1980).
- [103] D. J. Buckley, M. A. McKervey, *J.C.S. Perkin 1*, **1985**, 2193; D. J. Buckley, S. Kulkovit, M. A. McKervey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 506; D. H. R. Barton, G. Bashiardes, J.-L. Fourrey, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 1287 (1984).
- [104] M. Rey, S. Roberts, A. Dieffenbacher, A. S. Dreiding, *Helv.*, **53**, 417 (1970).
- [105] P. R. Brook, A. J. Duke, J. M. Harrison, K. Hunt, *J.C.S. Perkin 1*, **1974**, 927. M. Rey, St. M. Roberts, A. S. Dreiding, A. Roussel, H. Vanlierde, S. Toppet, L. Ghosez, *Helv. Chim. Acta*, **65**, 703 (1982).
- [106] G. A. Kalabin, D. F. Kushnarev, T. G. Mannafov, *J. Org. Chem. of USSR*, **16**, 436 (1980). $3J_{\text{Se,H}}$ in Selenheterocyclen: H. J. Reich, J. E. Trend, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 310.
- [107] W. Nakanishi, Y. Ikeda, H. Iwamura, *Org. Magn. Res.*, **20**, 117 (1982).
- [108] P. A. Jacobi, C. S. R. Kaczmarek, U. E. Udodong, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 4859 (1984).
- [109] L. Ghosez, R. Moutaigne, A. Roussel, H. Vanlierde, P. Mollet, *Tetrahedron* **27**, 615 (1971).
- [110] F. Brion, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 5299 (1982).
- [111] J. R. L. Smith, R. O. C. Norman, M. R. Stillings, *Tetrahedron*, **34**, 1381 (1983).
- [112] Ch. C. Price & R. G. Gillis, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4750 (1953).
- [113] T. Okuyama, M. Nakada & T. Fueno, *Tetrahedron*, **32**, 2249 (1976).

- [114] H. Graf, Neue Beiträge zu [2+2] Cycloadditionen des TCNE, Diss., Universität München 1980, S 173.
- [115] H. Kropf, J. Thiem & H. Nimz, Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), 6/1a/1, Georg Thieme, Stuttgart 1979, S. 388.
- [116] C. D. Hurd, K. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., 71, 3431 (1949).
- [117] F. Akiyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 936 (1977).
- [118] U. Kraatz, Synthesis, 1984, 267.
- [119] B. M. Trost, A. C. Lavoie, J. Am. Chem. Soc., 105, 5057 (1983).
- [120] P.B. Hopkins & P.L. Fuchs, J. Org. Chem. 43, 1208 (1978); B. Giese & S. Lachhein, Chem. Ber. 112, 2503.
- [121] Aldrich Lib. of NMR-Spectra, IV, 114.
- [122] D. F. Kushnarev, G. A. Kalabin & T. G. Mannafov, J. Org. Chem. of USSR, 12, 1465 (1976).

Lebenslauf

Am 23. 6. 1950 in Zürich geboren und aufgewachsen, besuchte ich, Adrian Arthur Ammann, Bürger von Männedorf ZH, die Primar- und Sekundarschule.

Nach einer Chemielaborantenlehre, die ich mit dem Fähigkeitsausweis A abschloss, erwarb ich 1972-1975 die Matura Typ C auf dem zweiten Bildungsweg.

Im Oktober 1975 begann ich das Chemiestudium an der Universität Zürich, das ich Ende 1980 mit dem Diplom in Chemie abschloss, Organische Chemie als Hauptfach und Pharmakologie als Nebenfach. Sowohl die Diplomarbeit, die eine Synthese von Bisochinolinderivaten behandelte, als auch die anfangs 1981 begonnene Doktorarbeit entstanden unter der Leitung von Prof. A. S. Dreiding.

Im Verlauf meiner Studien besuchte ich Vorlesungen, Praktika und Seminare bei folgenden Dozenten und Lehrbeauftragten:

E. Batschelet, K. Bernauer, M. Billeter, A. S. Dreiding, E. Dubler, R. Eggli, C. H. Eugster, H. Fischer, J. R. Günter, B. Gutte, H. J. Hediger, H. Heimgartner, K. Hermann, M. Hesse, R. Humbel, W. Hopff, J. Kägi, M. Karpf, W. Ludwig, H. R. Oswald, W. von Philipsborn, M. Rey, H. Streuli, M. Viscontini, G. Wagnière, F. Waldner, G. Waser, Ch. Weissmann und W. D. Woggon.

